

Elementi di meccanica quantistica

Prof. Luca Lozzi

Dipartimento di Scienze Fisiche e Chimiche
Università degli Studi dell'Aquila

Mail: luca.lozzi@aquila.infn.it; luca.lozzi@univaq.it

Web page: <http://www.dsfc.univaq.it/lozzi/>

Versione 12/03/2016

All'inizio del XX secolo alcuni esperimenti fondamentali permisero di capire la struttura dell'atomo:

- 1897: Sir Joseph J. Thomson (Direttore del Laboratorio Cavendish, Cambridge, UK, Nobel 1906), mediante l'uso di campi elettrici e magnetici, misurò il rapporto tra la carica e la massa dei “raggi catodici” q/m , e scoprendo che questi “raggi” erano composta da cariche elettriche “negative”, gli elettroni.

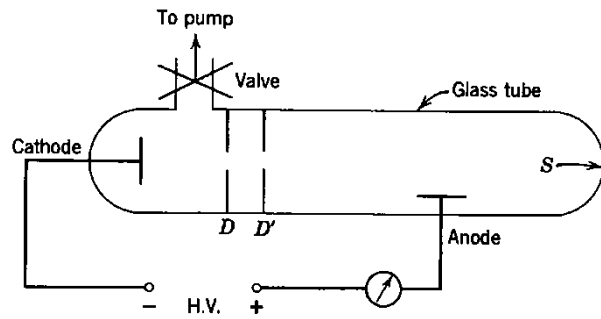


Figure 3-1. A cathode ray tube.

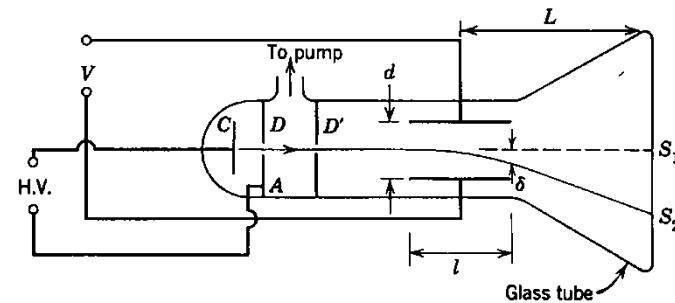
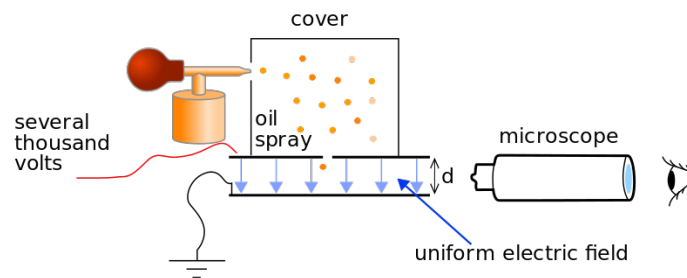


Figure 3-2. An apparatus used to measure the e/m ratio for electrons.

- 1906: Sir Joseph J. Thomson, da dati di diffusione (scattering) di raggi X, scopre che in un atomo il numero degli elettroni è pari al numero atomico Z presente nella tabella periodica di Medeleev.
- 1909: Robert Millikan (USA, Nobel 1923) riuscì a determinare il valore della carica elementare dell'elettrone, permettendo di determinare la massa, conoscendo il rapporto q/m .



- 1911: Ernest Rutherford (Manchester, UK), inviando particelle α (nuclei di elio) emesse da sostanze radioattive contro lamine sottili e misurando la distribuzione delle particelle deflesse in funzione dell'angolo di deviazione, dimostrò che gli atomi sono fatti da un nucleo centrale "pesante" carico positivamente e molto piccolo (raggio del nucleo $\sim 10^{-14}$ m, il raggio dell'atomo è invece $\sim 10^{-10}$ m) e da cariche elettriche negative "leggere" distribuite nella parte esterna dell'atomo (modello "planetario").

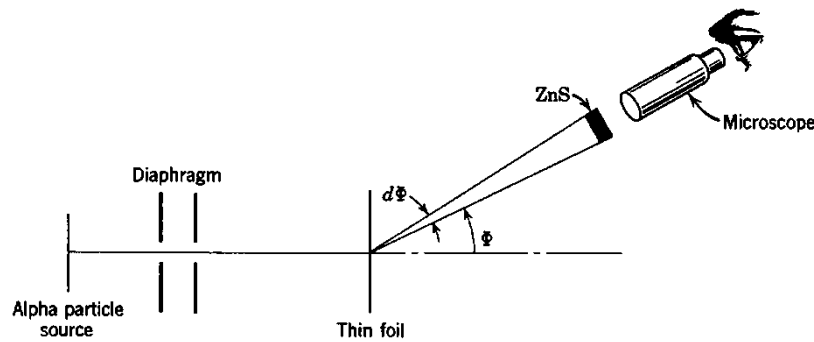


Figure 4-4. An alpha particle scattering experiment. The region traversed by the alpha particles is evacuated.

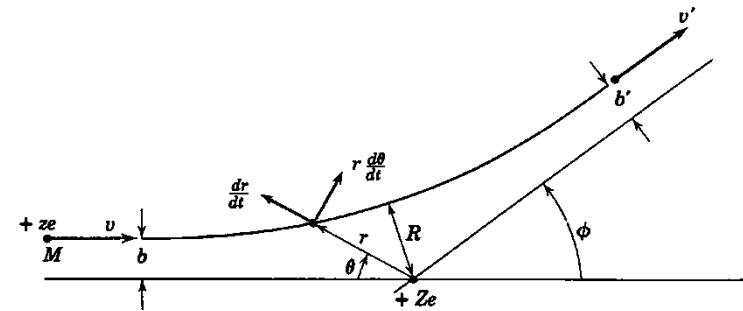


Figure 4-10. The scattering of a positively charged particle in passing near a nucleus.

I risultati sperimentali di Rutherford avevano escluso l'altro modello a quel tempo proposto da Thompson (!) in cui l'atomo era costituito da una carica positiva distribuita uniformemente in tutto lo spazio occupato da esso e in cui gli elettroni si trovavano immersi a distanza tale da minimizzare la loro interazione repulsiva (modello "plum pudding" o "panettone")

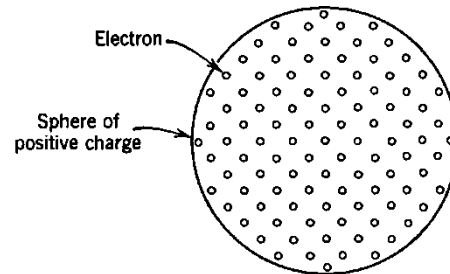
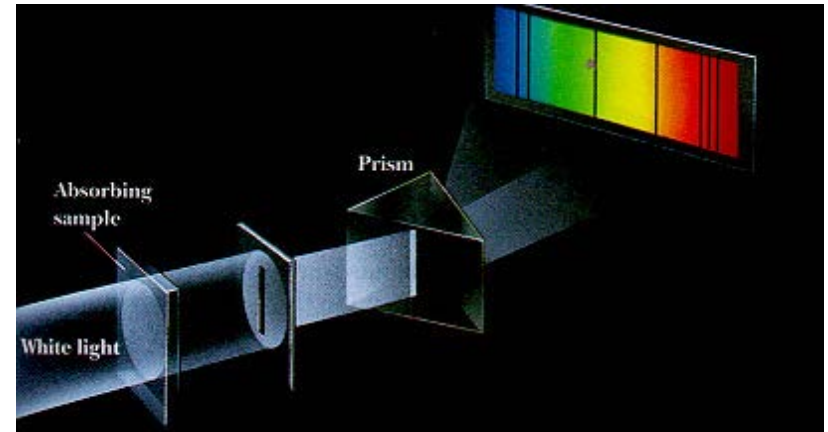
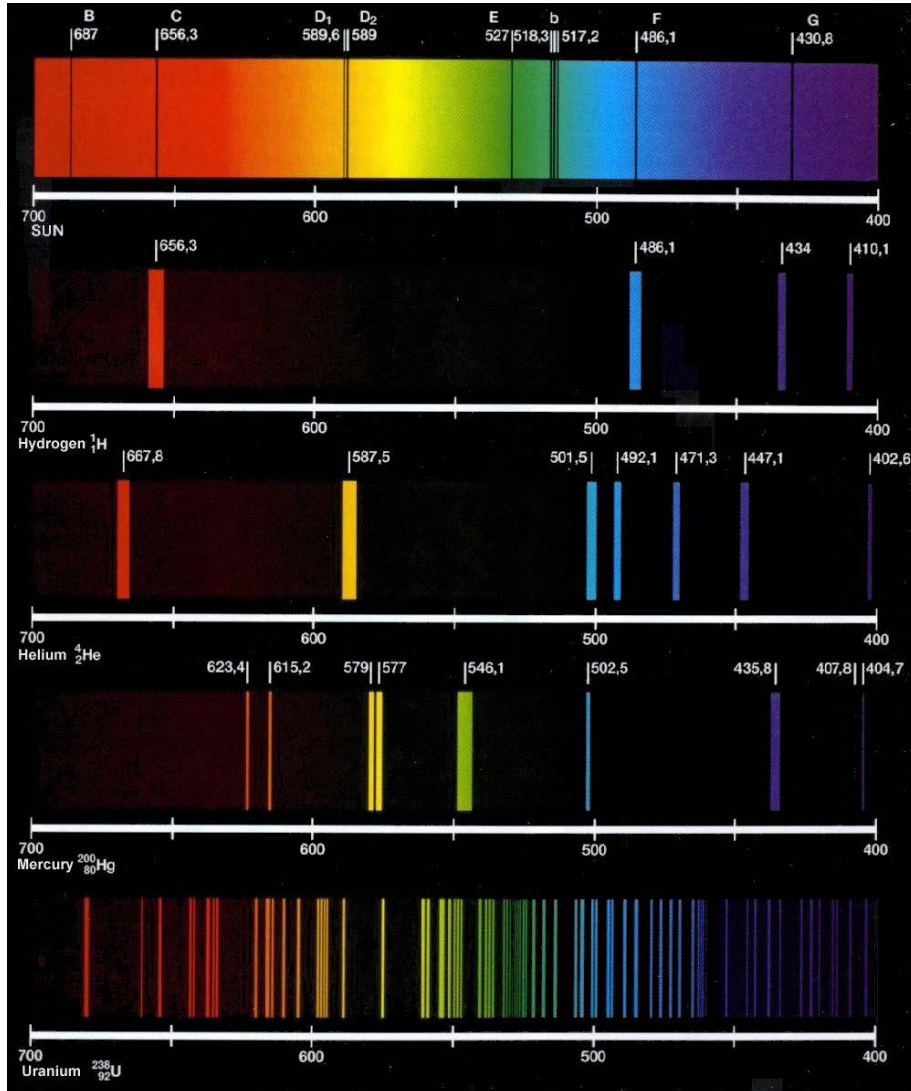
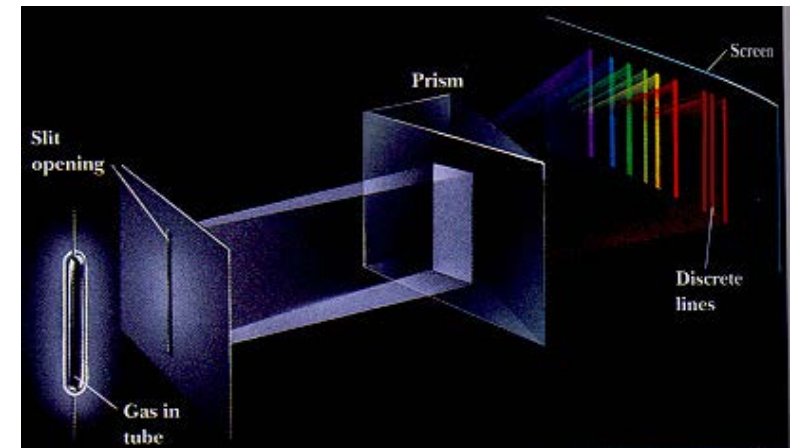


Figure 4-1. Thomson's model of the atom.

- Gli spettri ottici (radiazione UV, visibile e infrarossa) di assorbimento da parte di gas illuminato da sorgente bianca o di emissione di luce da parte di gas eccitato (p.e. mediante corrente elettrica), ottenuti da vari autori, mostravano la presenza di “righe” di assorbimento o emissione molto nette e dipendenti dall’atomo in esame.



Esperimento di assorbimento



Esperimento di emissione

Dall'analisi di questi spettri ottici erano state trovate delle formule empiriche:

$$\lambda = \lambda_{lim} \frac{n^2}{n^2 - n_0^2} \quad n = n_0 + 1, n_0 + 2, n_0 + 3, \dots$$

Dove:

Lyman (UV): $n_0 = 1, \lambda_{lim} = 911 \text{ \AA}$

Balmer (Vis): $n_0 = 2, \lambda_{lim} = 3646 \text{ \AA}$

Pachen (IR): $n_0 = 3, \lambda_{lim} = 8201 \text{ \AA}$

Brackett (IR): $n_0 = 4, \lambda_{lim} = 14588 \text{ \AA}$

Pfund (IR): $n_0 = 5, \lambda_{lim} = 22794 \text{ \AA}$

Un altro modo di identificare le righe è stato quello mediante il vettore d'onda k :

$$k = \frac{1}{\lambda} \text{ con } \lambda = \text{lunghezza d'onda}$$

TABLE (5-1)

Names, Wavelength Ranges, and Formulas for the Hydrogen Series

Lyman	Ultraviolet	$k = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots$
Balmer	Near ultraviolet and visible	$k = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots$
Paschen	Infrared	$k = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6, \dots$
Brackett	Infrared	$k = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7, \dots$
Pfund	Infrared	$k = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 6, 7, 8, \dots$

dove

$$R_H = \text{costante di Rydberg} = \frac{me^4}{64\pi^3 \varepsilon_0^2 \hbar^3 c} \quad 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Problemi aperti

- Se gli elettroni si trovano “intorno” al nucleo, perché non “cadono” su di esso ?
- Se gli elettroni, per non cadere nel nucleo, ruotano intorno ad esso (come i pianeti intorno al sole) perché non emettono onde elettromagnetiche ?

Infatti se un elettrone ruota intorno al nucleo è soggetto ad una forza centripeta: $F = m a_c = m \frac{v^2}{r}$

dove v = velocità, r = raggio dell'orbita.

Ma una carica elettrica soggetta ad una accelerazione emette onde elettromagnetiche di potenza : $P = \frac{q^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}$

(eq. di Larmor), valida per l'elettromagnetismo classico

Se un elettrone emette con continuità onde elettromagnetiche deve perdere energia e cadere nel nucleo, ma gli atomi sono stabili!

- Come si spiegano gli spettri di emissione ed assorbimento ottici di gas ?
- Se gli elettroni ruotano intorno al nucleo dovrebbero emettere spettri continui e non discreti
- In un insieme grande di atomi, gli elettroni dovrebbero avere energie cinetiche diverse e quindi emettere onde e.m. diverse.

Modello di Bohr

Nils Bohr (1913 Cambridge, UK, Nobel 1922), per spiegare gli spettri di emissione ed assorbimento di atomi propose un modello di atomo ipotizzando i seguenti postulati (validi per un atomo con 1 solo elettrone):

- 1) L'elettrone in un atomo ruota attorno al nucleo, per effetto della forza di Coulomb, compiendo orbite circolari e seguendo le leggi della meccanica classica;
- 2) Le uniche orbite permesse sono quelle per cui il momento angolare totale è un multiplo intero della costante di Planck divisa per 2π :
$$L = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad \text{dove } \hbar = \frac{h}{2\pi} ;$$
- 3) Nonostante l'elettrone sia soggetto ad una accelerazione costante, durante il moto di rivoluzione intorno al nucleo non emette onde elettromagnetiche ma la sua energia rimane costante;
- 4) Si ha emissione di onde elettromagnetiche quando un elettrone in un orbita con energia totale E_i passa improvvisamente ad un'orbita con energia totale E_f e la frequenza dell'onda elettromagnetica emessa è data da:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

Per calcolare le energie dell'elettrone utilizziamo le equazioni della fisica classica, uguagliando la forza di Coulomb tra elettrone e nucleo a distanza r alla forza centripeta:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

Dall'equazione sul momento angolare (o momento della quantità di moto):

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v} \quad |\vec{L}| = |\vec{r} \times m\vec{v}| = rmv \sin(\theta) \quad \text{dove } \theta = \text{angolo tra i vettori } \vec{r} \text{ e } \vec{v}.$$

Nel caso di un moto circolare \vec{r} e \vec{v} sono perpendicolari quindi $\theta = \pi/2$ e, di conseguenza, $\sin(\theta) = 1$

Pertanto si ha che: $L = rmv$

Utilizzando il 2° postulato di Bohr ($L = n\hbar$, con $n = 1, 2, 3, \dots$) si ha che: $rmv = n\hbar$

Abbiamo pertanto 2 equazioni con 2 incognite, r e v .

Risolviendo il sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \\ rmv = n\hbar \end{array} \right.$$

Si ottengono:

$$v_n = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar} \quad r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{mq^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Per $n=1$ $r_1 = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.053 \text{ nm} = a_0$ raggio di Bohr

Per calcolare l'energia totale dell'elettrone:

$$E = E_k + E_p$$

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}$$

$$E_p(r) = \int_{\infty}^r F dr = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{q^2}{r^2} dr = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{1}{r^2} dr = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r}\right) \Big|_{\infty}^r = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}$$

$$E = E_k + E_p = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}$$

Sostituendo al valore del raggio quello determinato prima si ottiene l'energia totale dell'elettrone in funzione del numero intero n :

$$E_n = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} q^2 \frac{mq^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} = -\frac{mq^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{mq^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Questo è un altro esempio di quantizzazione dell'energia, dopo quello dell'oscillatore armonico di Planck.

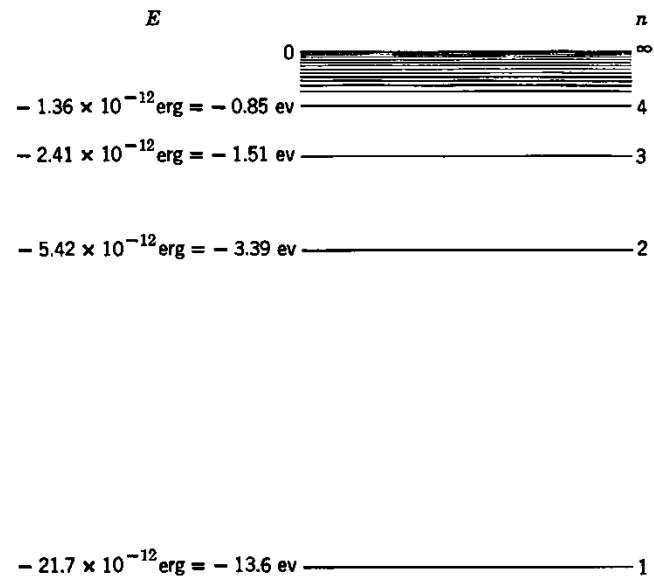
In fisica atomica l'energia si esprime in elettronvolt (eV) che corrisponde all'energia acquistata da un elettrone quando è soggetto ad una differenza di potenziale di 1 volt, e, rispetto ai joule, la conversione è:

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Usando gli eV l'energia per l'elettrone nel atomo di idrogeno nel modello di Bohr è data da:

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

Lo stato per $n=1$ è detto “stato fondamentale”, quelli per $n>1$ sono detti stati eccitati.



Energie dei livelli energetici quantizzati calcolati mediante il modello di Bohr in eV e in erg ($1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$)

Per verificare le righe di emissione ed assorbimento osservate negli spettri dell'idrogeno bisogna applicare la legge suggerita da Bohr:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

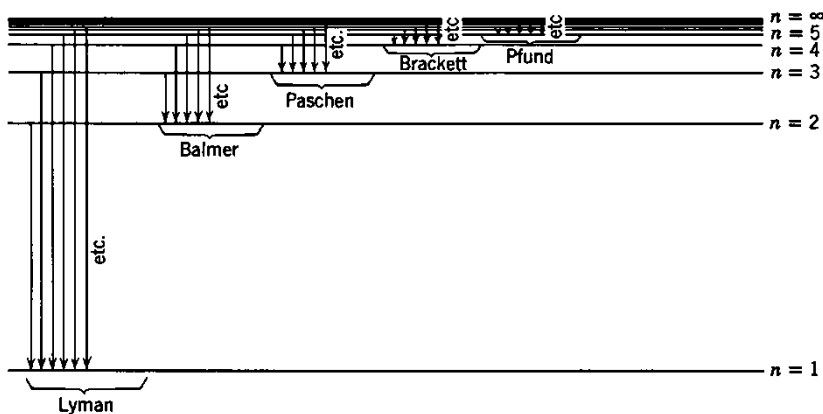
Per esempio calcoliamo la lunghezza d'onda per la transizione dallo stato $n=2$ allo stato $n=1$ (emissione):

$$E_1 = -\frac{13.6}{1^2} = -13.6 \text{ eV}, \quad E_2 = -\frac{13.6}{2^2} = -3.4 \text{ eV} \quad (h = 6.67 \times 10^{-34} \text{ Js} = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV s})$$

$$\nu_{2 \rightarrow 1} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{-3.4 + 13.6}{4.1 \times 10^{-15}} = 2.49 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

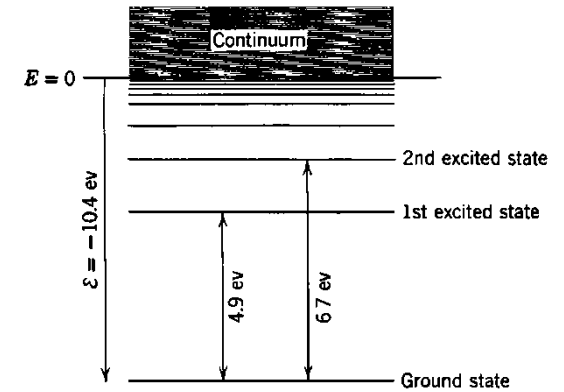
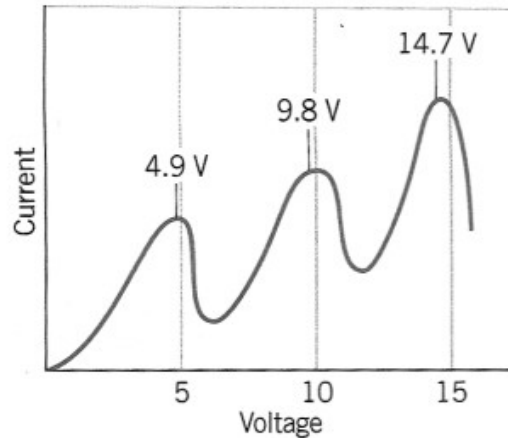
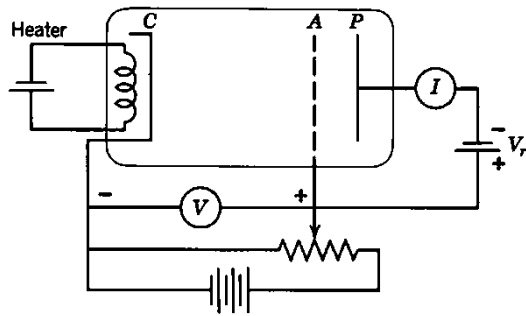
$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8}{2.49 \times 10^{15}} = 1.205 \times 10^{-7} \text{ m} = 1.205 \times 10^2 \text{ nm} = 120.5 \text{ nm}$$

Dalla serie di Lyman per $n=2$: $\lambda = \lambda_{lim} \frac{n^2}{n^2 - n_0^2} = 91.1 \frac{2^2}{2^2 - 1^2} = 121.5 \text{ nm} = 1215 \text{ \AA}$



Righe di emissione delle varie serie sperimentali e modello di Bohr.

La verifica sperimentale della quantizzazione dell'energia in un atomo avvenne con l'esperimento di Franck-Hertz (esp. 1914, Nobel 1925) che utilizzarono l'urto di elettroni accelerati con atomi di mercurio in un tubo da vuoto (non idrogeno perché si forma facilmente la molecola H₂)



Sperimentalmente a certi valori di potenziale applicato (e, quindi di energia cinetica degli elettroni) la corrente di elettroni raccolta al plate (P) crolla bruscamente. Questa energia corrisponde all'energia necessaria per far fare agli atomi in uno stato del mercurio la transizione verso uno stato vuoto (4.9 eV da n=1 a n=2)

I picchi successivi sono eccitazioni multiple (9.8=4.9x2, 14.7= 4.9x3)

Il modello di Bohr è utilizzabile anche per gli atomi "idrogenoidi" cioè atomi con più protoni ($Z > 1$) ma con 1 solo elettrone: He⁺, Li²⁺ ...

In questi casi nelle formule si sostituisce " Zq^2 " al posto di " q^2 ".

Per collegare la nuova teoria “quantistica” (ora nota invece come “old quantum theory” per distinguerla da quella successiva, molto più rigorosa) con la fisica classica (la cui validità era stata ampiamente dimostrata nel mondo macroscopico) Bohr nel 1923 introdusse il “Principio di Corrispondenza”:

- Un sistema quantistico deve corrispondere al sistema classico nel limite di $n \rightarrow \infty$, essendo n il numero quantico che descrive lo stato del sistema quantistico.
- Le regole che descrivono la transizione tra due stati quantistici devono valere per tutti i numeri quantistici. Pertanto se vale nel limite classico ($n \rightarrow \infty$) deve valere anche nel limite quantistico (piccoli n)

Come esempio prendiamo l'emissione di onde e.m. da parte di un atomo di idrogeno:

dal punto di vista classico la frequenza di emissione è pari alla frequenza di rotazione dell'elettrone intorno all'atomo:

$$v = \frac{2\pi r}{T}, \quad f = \frac{1}{T} \rightarrow f = \frac{v}{2\pi r} = \frac{1}{2\pi} \frac{mq^2}{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 n \hbar} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{mq^4}{4\pi\hbar^3} \frac{2}{n^3}$$

Dalla teoria di Bohr:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \left(\frac{mq^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n_i^2} - \frac{mq^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n_f^2} \right) \frac{1}{h} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{mq^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Se questa regola vale per ogni n piccolo in particolare vale per $n_i - n_f = 1$. Pertanto, se $n_i = n$, $n_f = n - 1$:

$$\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n-1)^2} \right) = \left(\frac{(n-1)^2 - n^2}{n^2(n-1)^2} \right) = \left(\frac{2n-1}{n^2(n-1)^2} \right)$$

Per $n \rightarrow \infty$ $2n - 1 \sim 2n$ e $n^2(n-1)^2 \sim n^4$, pertanto abbiamo che:

$$\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) = \left(\frac{2n-1}{n^2(n-1)^2}\right) \sim \frac{2n}{n^4} = \frac{2}{n^3}$$

Quindi:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{mq^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{mq^4}{4\pi\hbar^3} \frac{2}{n^3}$$

Come nel caso classico.

Principali limiti del modello di Bohr (già noti al tempo del modello):

1. Non funziona per atomi a più elettroni
2. Non spiega i multipletti (righe osservate sperimentalmente molto vicine tra loro)
3. Non da indicazioni sull'intensità delle righe

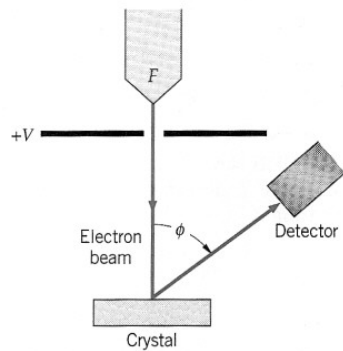
Teoria di de Broglie

Nel 1924 Luis de Broglie (Parigi, Nobel 1929), durante la tesi di dottorato (!!!), alla luce della teoria di Einstein sulla natura corpuscolare della luce (fotoni), della conferma sperimentale di questa teoria da parte di Compton (1923) e della teoria di Bohr, propose la possibilità di interpretare le particelle come onde assegnando loro la lunghezza d'onda:

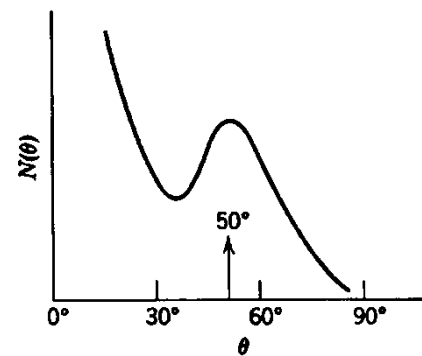
$$\lambda = \frac{h}{p}$$

essendo p la quantità di moto della particella in esame.

La dimostrazione sperimentale di questa teoria è stata data nel 1927 da Davisson e Germer (Bell Labs, USA, 1927, Davisson Nobel 1937). Nel loro esperimento inviarono sulla superficie di un cristallo di nichel elettroni di energia cinetica $E_k=54$ eV osservando un picco a circa 50° nella distribuzione degli elettroni riflessi.

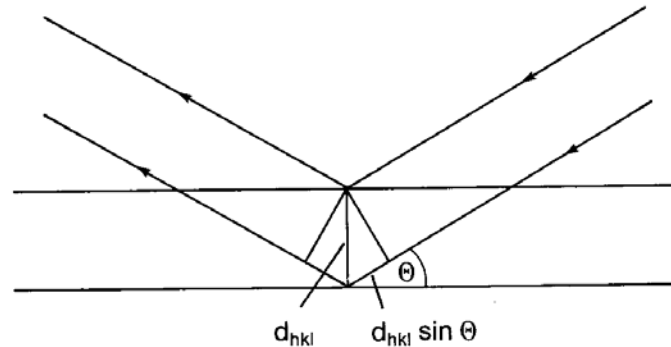


Schema dell'esperimento di Davisson-Germer



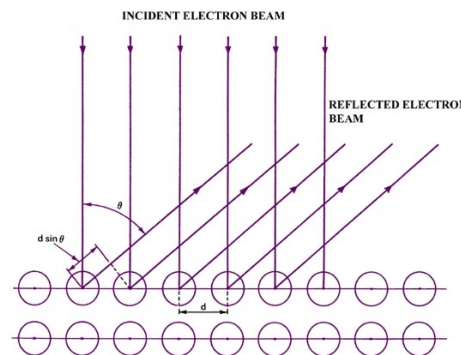
Risultato dell'esperimento di Davisson-Germer

Questo esperimento è molto simile a quello, all'epoca già noto, della diffrazione da cristallo mediante raggi X. Nel caso dei raggi X, i fotoni penetrano i vari strati atomici e subiscono una parziale riflessione da ognuno degli strati. Si ha una interferenza costruttiva delle onde se la differenza di cammino ottico è un multiplo intero della lunghezza d'onda usata (legge di Bragg, 1913, Nobel 1915 a William Henry Bragg (padre) e William Lawrence Bragg (figlio)):



$$2d \sin \theta = n\lambda \text{ con } n = 1, 2, 3.. \quad d = \text{distanza tra i piani.}$$

Nel caso degli elettroni, poiché interagiscono fortemente con la materia, questi sono riflessi sostanzialmente solo dal 1° strato atomico, pertanto la relazione per un'interferenza costruttiva è



$$d \sin \theta = n\lambda \text{ con } n = 1, 2, 3.. \quad d = \text{distanza tra gli atomi nel piano}$$

Usando i raggi X era noto che la distanza tra gli atomi è $d=2.15 \text{ \AA}$. Per $n=1$, applicando la relazione per la interferenza costruttiva degli elettroni:

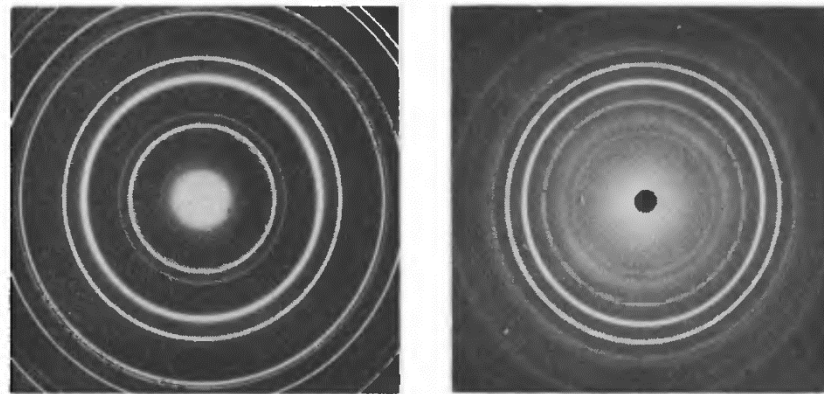
$$\lambda = d \sin\theta = 2.15 \sin(50^\circ) = 1.65 \text{ \AA}$$

Calcoliamo ora, usando la teoria di de Broglie, la lunghezza d'onda degli elettroni con $E_k=54 \text{ eV}$:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 54 \times 1.6 \times 10^{-19}}} = 0.167 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.67 \text{ \AA}$$

Quindi la teoria di de Broglie è in accordo con il risultato dell'esperimento di diffrazione.

Questo esperimento è stato successivamente ripetuto con elettroni di alta energia (10^4 eV) che attraversavano un sottile (10^{-7} m) foglio metallico (1927 George Paget Thomson, Nobel 1937, figlio di Joseph John Thomson, Nobel 1906 per la scoperta dell'elettrone: il padre dimostrò che i "raggi catodici" sono particelle, gli elettroni, e il figlio che gli elettroni sono onde !!).



Diffrazione da elettroni di un foglio di oro (sinistra) e da raggi X di ossido di zirconio, ZrO_2 (destra)

Perché questa natura ondulatoria della materia non si osserva normalmente ?

Facciamo due conti:

a) automobile ($m=10^3$ kg) che viaggia a 36 km/h (10m/s):

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10^3 \times 10} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10^4} = 6.63 \times 10^{-38} \text{ m !!}$$

b) $m = 1$ g che viaggia a 100 m/s:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10^{-3} \times 10^2} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10^{-1}} = 6.63 \times 10^{-33} \text{ m !!}$$

c) $m = 1$ ng (10^{-12} kg) che viaggia a 100 m/s:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10^{-12} \times 10^2} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10^{-10}} = 6.63 \times 10^{-24} \text{ m !!}$$

Per tutti questi tre casi non esiste un modo sperimentale (usando per esempio l'interferenza) per osservare la natura ondulatoria delle tre "particelle" a causa della lunghezza d'onda estremamente piccola.

Quindi la natura ondulatoria della materia può essere evidenziata solo per particelle con massa molto piccola, tale che $mv \leq 10^{-23} \text{ kg m s}^{-1}$ per cui $\lambda \geq 10^{-10} \text{ m}$ (1 Å) (notare che, essendo $v < c$, $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, dobbiamo avere masse molto piccole, $m \sim 10^{-31} \text{ kg}$)

Un interessante collegamento tra la teoria di Bohr e di de Broglie:

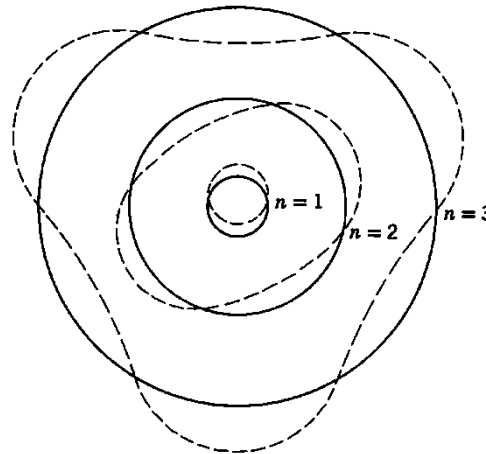
$$\text{da Bohr: } L = rp = n\hbar \rightarrow p = \frac{n\hbar}{r}$$

$$\text{da de Broglie: } \lambda = \frac{h}{p} \rightarrow p = \frac{h}{\lambda}$$

Pertanto:

$$p = \frac{n\hbar}{r} = \frac{h}{\lambda} \rightarrow \frac{nh}{r} = \frac{h}{\lambda} \rightarrow n\lambda = 2\pi r$$

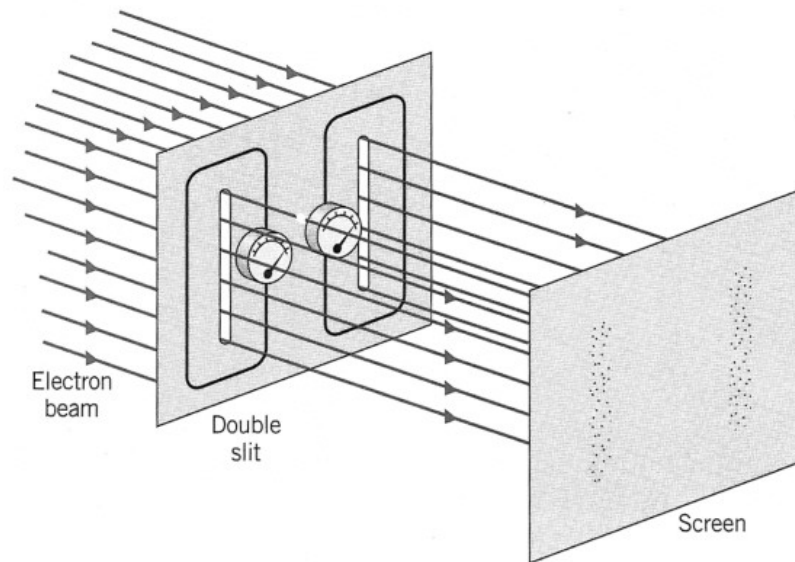
Quindi le orbite dell'elettrone permesse dal modello di Bohr ($L = n\hbar$) sono quelle per cui la lunghezza dell'orbita è un multiplo intero della lunghezza d'onda associata all'elettrone!



Abbiamo pertanto onde stazionarie, come quelle permesse, per esempio, in meccanica per una corda fissa agli estremi.

I risultati sperimentali e le teorie riportate hanno mostrato quindi la natura “duale” sia della luce (Einstein, Compton) che della materia (de Broglie, Devisson-Germer).

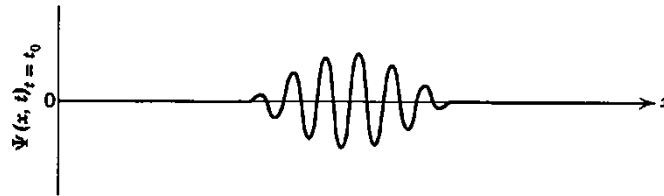
Bohr introdusse il “principio di complementarità” (1927): L’aspetto ondulatorio e particellare della luce e delle particelle sono inscindibili, nel senso che per una completa comprensione dei fenomeni coinvolgenti queste entità è necessario considerare le due nature. Inoltre nessun esperimento potrà mostrare contemporaneamente le due nature ma solo una delle due. Per esempio se in un esperimento con due fenditure, con il quale possiamo osservare un fenomeno di interferenza (natura ondulatoria), vogliamo determinare attraverso quale fenditura passa il fotone con un sistema di misura qualunque (natura corpuscolare) l’immagine di interferenza scompare.



Principio di indeterminazione

Dalla teoria di de Broglie, che introdusse l'idea dell'interpretazione ondulatoria della materia, nacque il problema di come un'onda potesse in qualche modo dare indicazione sulla posizione di una particella.

Nella figura è mostrata la forma ragionevole di un'onda che deve rappresentare una particella localizzata in una zona di spazio limitata.



Un'onda puramente sinusoidale che si propaga nello spazio (direzione x, verso positivo) della forma:

$$\psi(x, t) = A \text{ sen } (kx - \omega t + \phi)$$

dove :

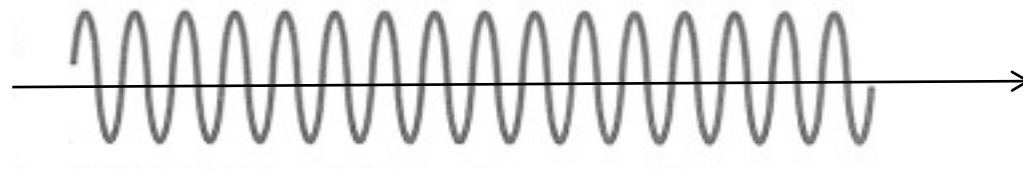
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (k = \text{numero d'onda}, \lambda = \text{lunghezza d'onda})$$

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} \quad (\omega = \text{pulsazione}, \nu = \text{frequenza}, T = \text{periodo})$$

$$\phi = \text{fase per } x = 0 \text{ e } t = 0$$

$$v = \frac{\omega}{k} \quad \text{velocità di propagazione}$$

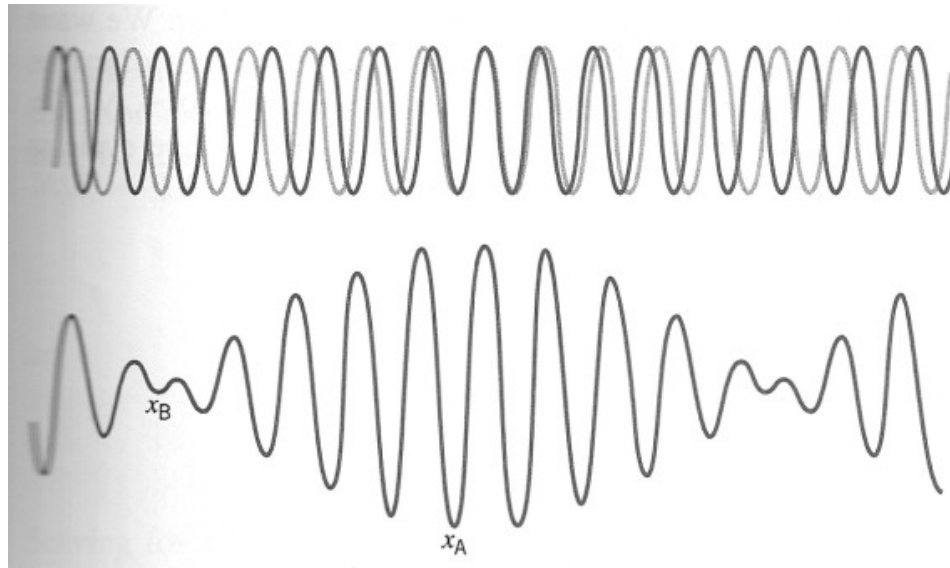
non può rappresentare una particella localizzata nello spazio, perché definita da $+\infty$ a $-\infty$ (sia nello spazio che nel tempo).



Per ottenere una funzione d'onda che sia localizzata nello spazio si può ricorrere alla teoria di Fourier che considera la somma di diverse funzioni sinusoidali per costruire altre funzioni.

Per esempio se sommiamo 2 funzioni sinusoidali con la stessa ampiezza ma con k leggermente diversi (10%, curve in alto):

$$\psi_1(x) = A \sin(k_1 x) \quad \psi_2(x) = A \sin(k_2 x)$$



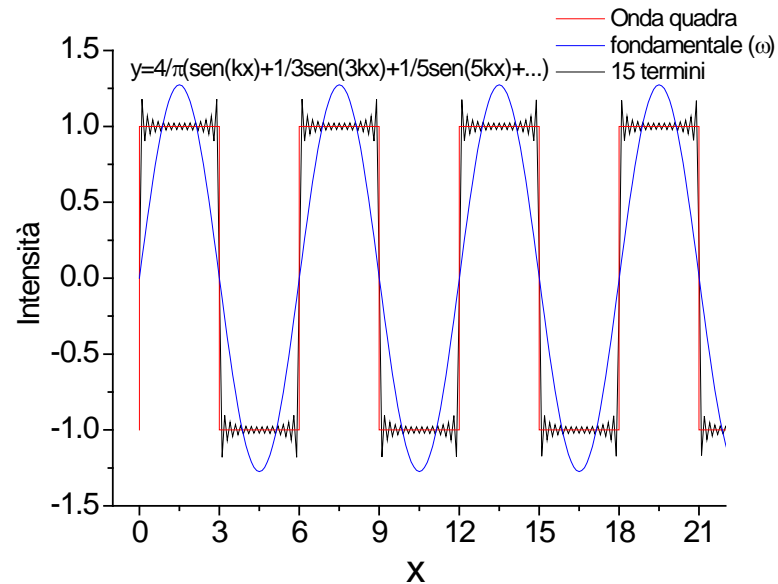
si ottiene la curva di sotto, che è ancora periodica, ma mostra un andamento con un'ampiezza non uniforme nello spazio.

Risultati migliori si ottengono sommando molte più funzioni, cioè passando a sommatorie:

$$\psi(x) = \sum_k A_k \sin(kx)$$

dove i coefficienti A_k dipendono dal tipo di funzione che si voglia ottenere.

Di seguito un esempio dell'approssimazione della funzione “onda quadra” ottenuta sommando 15 funzioni sinusoidali con opportune ampiezze e numeri d'onda.



Per ottenere una funzione non periodica bisogna passare da sommatorie ad integrali:

$$\psi(x) = \int_0^{\infty} A(k) \text{sen}(kx) dk$$

La forma della $A(k)$, che a questo punto è una funzione continua di k , determinerà la forma della $\psi(x)$.

Pertanto per aumentare la localizzazione nello spazio della funzione che rappresenta una particella (e quindi diminuire l'incertezza sulla posizione Δx) è necessario aumentare l'intervallo di valori di k da utilizzare, quindi aumentare l'incertezza Δk .

Una ragionevole stima della relazione tra Δx e Δk è

$$\Delta x \Delta k \sim 1$$

Queste considerazioni sulla necessità di considerare diversi valori di k (quindi di lunghezze d'onda) per poter localizzare una funzione d'onda che possa descrivere una particella rappresentano una dimostrazione qualitativa del principio di indeterminazione di Heisenberg (Copenhagen 1927, aveva 26 anni!!, Nobel 1932).

Questo principio stabilisce che è impossibile determinare contemporaneamente la posizione e la quantità di moto di una particella con una indeterminazione nulla:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$$

Ovviamente questo vale per tutte e tre le componenti, x, y, z .

Nel passaggio da $\Delta x \Delta k \sim 1$ a $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$ c'è la relazione di de Broglie:

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

$$\Delta x \Delta k = \Delta x \Delta \left(\frac{p}{\hbar} \right) = \Delta x \frac{\Delta p}{\hbar} = \frac{\Delta x \Delta p}{\hbar}$$

$$\Delta x \Delta k \sim 1 \rightarrow \frac{\Delta x \Delta p}{\hbar} \sim 1 \rightarrow \Delta x \Delta p \sim \hbar$$

Un'analogia formulazione riguarda l'energia e il tempo:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar$$

Da sottolineare che queste sono indeterminazioni teoriche e non hanno alcuna relazione con gli errori di misura! Di conseguenza non possono essere ridotte con il miglioramento delle tecniche di misura

Equazione di Schroedinger

Nel 1926 Erwin Schroedinger (o Schrödinger, Zurigo, Nobel 1933) sviluppò le basi analitiche della meccanica quantistica introducendo la famosa equazione di Schroedinger:

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

dove:

m = massa della particella

$\Psi(x, y, z, t)$ = funzione d'onda rappresentativa della particella (di cosa lo vedremo dopo)

$\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial x^2}$ = derivata seconda parziale della funzione d'onda ψ (che dipende dalle 4 variabili x, y, z, t) rispetto ad x , cioè si fa la derivata seconda della funzione Ψ rispetto ad x , considerando le altre variabili y, z, t come costanti

$U(x, y, z, t)$ = funzione energia potenziale

i = immaginario = $\sqrt{-1}$

Se l'energia potenziale V non dipende dal tempo (molto spesso) e considerando il caso mono-dimensionale l'equazione di Schroedinger si scrive nel seguente modo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

dove E = energia totale del sistema (numero!). Notare che abbiamo sostituito il simbolo Ψ (funzione d'onda, che contiene anche l'eventuale dipendenza temporale) con il simbolo ψ (soluzione dell'equazione indipendente dal tempo). Le due funzioni sono tra loro collegate ma non discuteremo questo aspetto.

Risolvere l'equazione di Schroedinger vuol dire, dato una funzione energia potenziale $U(x)$, trovare la funzione $\psi(x)$ e l'energia E della particella.

Questa è una equazione differenziale. L'energia E è detta autovalore e $\psi(x)$ è detta autofunzione (dal tedesco-inglese eigenvalue e eigenfunction, eigen=caratteristico, proprio).

L'autofunzione si determina utilizzando la teoria delle equazioni differenziali mentre l'autovalore E si determina in generale imponendo le cosiddette "condizioni al contorno".

In forma compatta l'equazione di Schroedinger si scrive come:

$$H(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

dove H = operatore Hamiltoniano (o Hamiltoniana) è una funzione (operatore) che rappresenta l'energia del sistema

Il significato dell'autofunzione $\psi(x)$ venne suggerito da Max Born (1926 Göttingen, Nobel 1954):

$$P(x)dx = \psi^*(x)\psi(x)dx = |\psi(x)|^2 dx = \textit{probabilità di trovare la particella tra } x \textit{ e } x + dx$$

Nel caso tridimensionale si ha che:

$$\begin{aligned} P(x, y, z)dxdydz &= \psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z)dxdydz = |\psi(x, y, z)|^2 dxdydz \\ &= \textit{probabilità di trovare la particella tra } x \textit{ e } x + dx, y \textit{ e } y + dy, z \textit{ e } z + dz \end{aligned}$$

La funzione $\psi^*(x)$ è detta “complessa coniugata della funzione $\psi(x)$ ”. Cioè, poiché la $\psi(x)$ può essere una funzione complessa, la $\psi^*(x)$ si ottiene dalla $\psi(x)$ cambiando il segno davanti al termine immaginario “i”. Nel caso in cui $\psi(x)$ sia reale $\psi^*(x)$ e $\psi(x)$ sono uguali.

Dalla definizione di probabilità (il valore massimo è 1) si ottiene la condizione di “normalizzazione” delle funzioni d’onda:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

Pertanto le funzioni $\psi(x)$ sono sempre moltiplicate per un coefficiente che si determina imponendo, al termine del problema, la condizione di normalizzazione della $\psi(x)$.

L’ovvia estensione al caso tridimensionale:

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} P(x, y, z) dx dy dz = \iiint_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

Per calcolare la probabilità di trovare la particella in un generico intervallo (a,b), sempre nel caso mono-dimensionale,:

$$P(a, b) = \int_a^b |\psi(x)|^2 dx$$

Questa interpretazione “probabilistica” è in forte contrasto con la fisica classica “deterministica” dove, conoscendo la posizione e la velocità iniziali, risolvendo l’equazione del moto di una particella (l’eq. di Newton) si ottengono, per ogni istante di tempo t , la posizione e l’energia della particella.



La teoria probabilistica della funzione d’onda è nota come “interpretazione di Copenhagen”, dovuta alla formulazione data da Bohr. All’epoca non tutti i fisici concordavano con questa teoria, tra questi Einstein che disse:

“Dio non gioca a dadi con l’universo”

Esempi di equazione di Schroedinger: buca di potenziale a pareti infinite

Un esempio semplice, ma che descrive bene i problemi relativi alla soluzione dell'equazione di Schroedinger, è il caso della particella in una buca di potenziale monodimensionale (l'estensione a 3D è molto semplice), anche detto problema di una particella in una scatola (box).

L'energia potenziale in questo problema è:

$$U = 0 \text{ per } 0 < x < L$$

$$U = \infty \text{ per } x < 0 \text{ e } x > L$$

Pertanto per $x < 0$ e $x > L$ la particella non può stare quindi $\psi(x) = 0$

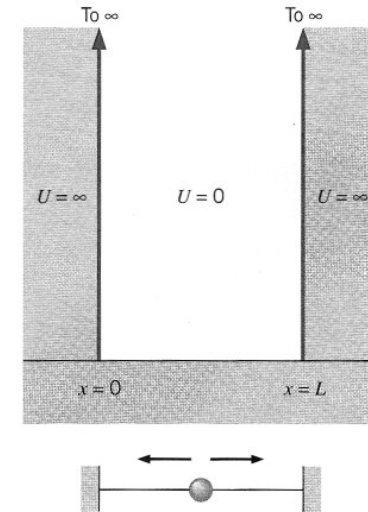
Nella buca di potenziale l'equazione di Schroedinger è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E \psi(x)$$

Essendo $U(x) = 0$ l'equazione si semplifica come segue:

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

La soluzione è $\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$



I coefficienti A e B servono per la normalizzazione, il coefficiente k è introdotto per motivi dimensionali (l'argomento delle funzioni trigonometriche deve essere adimensionale, quindi $[k]=[L^{-1}]$) e il suo significato verrà determinato successivamente.

Verifichiamo che sia effettivamente la soluzione: facciamo la derivata seconda e sostituiamo nell'equazione:

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = Ak\cos(kx) - Bk\sin(kx)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -Ak^2\sin(kx) - Bk^2\cos(kx)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(-Ak^2\sin(kx) - Bk^2\cos(kx)) = E(\sin(kx) + B\cos(kx))$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}k^2(A\sin(kx) + B\cos(kx)) = E(\sin(kx) + B\cos(kx))$$

Quindi la funzione proposta è soluzione dell'equazione per:

$$\frac{\hbar^2}{2m}k^2 = E \rightarrow k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Notare che le singole funzioni: $\psi(x) = A\sin(kx)$ e $\psi(x) = B\cos(kx)$ sono da sole soluzione dell'equazione come si può verificare. Questa è una proprietà generale dell'equazione di Schroedinger (equazione lineare): se due funzioni sono soluzioni dell'equazione è soluzione anche la loro somma.

Per calcolare l'energia E imponiamo le “condizioni al contorno”:

$$\psi(x) = 0 \text{ per } x = 0 \text{ e per } x = L$$

Infatti, poiché la soluzione deve essere continua (altrimenti la sua derivata non sarebbe finita e non potremmo fare quindi la derivata seconda che compare nell'equazione di Schroedinger) e poiché per $x < 0$ e $x > L$ la funzione deve essere nulla, essa deve essere nulla agli estremi, altrimenti ci sarebbe una discontinuità.

$$\psi(x) = 0 \text{ per } x = 0 \rightarrow \psi(0) = A \text{ sen}(k0) + B \text{ cos}(k0) = A \text{ sen}(0) + B \text{ cos}(0)$$

$\text{sen}(0)=0$ e pertanto soddisfa la condizione richiesta.

Invece $\text{cos}(0)=1$ pertanto dobbiamo avere $B=0$. Quindi la soluzione $\psi(x) = B \text{ cos}(kx)$ è sì soluzione dell'equazione ma non soddisfa una delle condizioni al contorno e, pertanto, deve essere scartata.

$$\psi(x) = 0 \text{ per } x = L \rightarrow \psi(L) = A \text{ sen}(kL) = 0 \rightarrow kL = n\pi \text{ con } n = 1,2,3$$

Abbiamo pertanto una condizione di quantizzazione sui valori di k:

$$kL = n\pi \rightarrow k = \frac{n\pi}{L} \text{ con } n = 1,2,3$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\pi}{L} \rightarrow \lambda = \frac{2L}{n} \text{ con } n = 1,2,3$$

Non tutte le lunghezze d'onda sono permesse !

La condizione $\psi(L) = A \text{ sen}(kL) = 0$ poteva anche essere soddisfatta con $A=0$ ma avremmo avuto $\psi(x) = 0$ ovunque e quindi nessuna particella nella scatola.

La quantizzazione di k determina anche una quantizzazione dell'energie:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

Indicando con

$$E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \rightarrow E_n = n^2 E_0$$

Rimane da determinare la costante A dalla condizione di normalizzazione:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

Nel nostro caso, poiché la $\psi(x)$ è diversa da zero solo per $0 < x < L$, l'integrale diventa:

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = \int_0^L (A \text{sen}(kx))^2 dx = \int_0^L A^2 \text{sen}^2(kx) dx = A^2 \int_0^L \text{sen}^2(kx) dx = 1$$

Poiché:

$$\int \text{sen}^2(kx) dx = \frac{1}{k} \left[\frac{kx}{2} - \frac{\text{sen}(2kx)}{4} \right]$$

Abbiamo che:

$$\int_0^L \text{sen}^2(kx) dx = \frac{1}{k} \left(\frac{kL}{2} - \frac{\text{sen}(2kL)}{4} \right)$$

Essendo:

$$kL = n\pi \text{ e } \text{sen}(2kL) = \text{sen}\left(2\frac{n\pi}{L}L\right) = \text{sen}(2n\pi) = 0$$

Abbiamo che

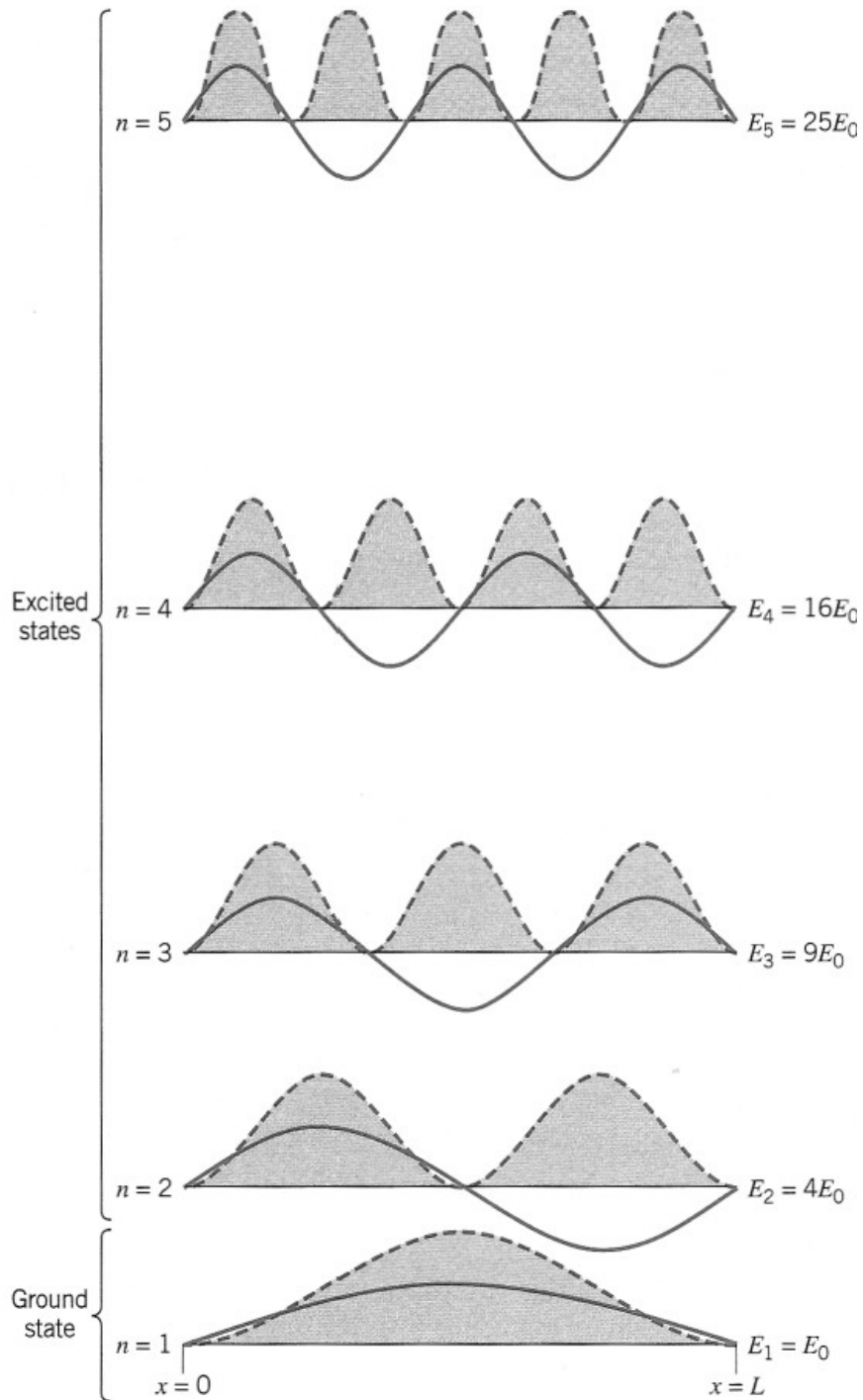
$$\int_0^L \text{sen}^2(kx) dx = \frac{1}{k} \left(\frac{kL}{2} \right) = \frac{L}{2}$$

Pertanto la condizione di normalizzazione è:

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = A^2 \int_0^L \text{sen}^2(kx) dx = A^2 \frac{L}{2} = 1 \rightarrow A^2 = \frac{2}{L} \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Quindi complessivamente la soluzione per il problema della buca di potenziale a pareti infinite per $0 < x < L$ è:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad \text{con} \quad \lambda_n = \frac{2L}{n} \quad E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \quad \text{per } n = 1, 2, 3 \dots$$



Nella figura sono mostrate le soluzioni del problema della particella nella buca di potenziale a pareti infinite.

La linea continua indica la $\psi_n(x)$, la linea tratteggiata la probabilità, $\psi_n^2(x)$, l'asse verticale indica le energie per le varie soluzioni (stati).

La soluzione per $n=1$, a cui corrisponde il minimo di energia, è detto stato fondamentale (o ground state).

Gli stati per $n > 1$ sono detti stati eccitati.

Se si vuole determinare la probabilità che la particella sia in un determinato intervallo, (x_1, x_2) si deve calcolare l'integrale della funzione di probabilità in quell'intervallo.

Per esempio per determinare la probabilità di trovare la particella nello stato fondamentale nell'intervallo $0, L/4$:

$$P_1\left(0, \frac{L}{4}\right) = \int_0^{L/4} \psi_1^2(x) dx = \int_0^{L/4} \frac{2}{L} \text{sen}^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx = \frac{2}{L} \int_0^{L/4} \text{sen}^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx$$

Poiché:

$$\int \text{sen}^2(kx) dx = \frac{1}{k} \left[\frac{kx}{2} - \frac{\text{sen}(2kx)}{4} \right]$$

Avremo:

$$P_1\left(0, \frac{L}{4}\right) = \frac{2}{L} \int_0^{L/4} \text{sen}^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx = \frac{2L}{L\pi} \left[\frac{1}{2} \frac{\pi}{L} x - \frac{\text{sen}\left(2\frac{\pi}{L}x\right)}{4} \right]_0^{L/4} = \frac{2}{\pi} \left[\frac{\pi}{8} - \frac{1}{4} \right] \sim 0.09 = 9\%$$

Esempi di equazione di Schroedinger: barriera di potenziale

Un altro esempio molto interessante, soprattutto per alcune conseguenze assolutamente non previste dalla fisica classica, è il caso di una particella, proveniente da sinistra ($x < 0$), che incontra un gradino di potenziale.

In questo caso l'energia potenziale è:

$$U = 0 \text{ per } x < 0 \text{ e } x > a$$

$$U = U_0 \text{ per } 0 < x < a$$

Dividiamo quindi il problema in 3 sotto-problemi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} = E \psi_1(x) \text{ per } x < 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_2(x)}{\partial x^2} + U_0 \psi_2(x) = E \psi_2(x) \text{ per } 0 < x < a$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_3(x)}{\partial x^2} = E \psi_3(x) \text{ per } x > a$$

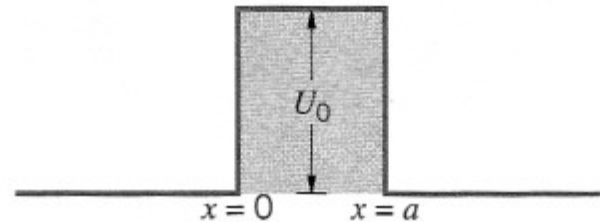


FIGURE 5.15 A barrier of height U_0 and width a .

Possiamo avere 2 casi a seconda se la particella incidente ha energia cinetica $E > U_0$ o $E < U_0$.

Partiamo dal caso semplice: $E > U_0$

Per $x < 0$ abbiamo una particella libera che si muove da sinistra verso destra.

La soluzione (la cui validità si può verificare sostituendola nell'equazione di Schroedinger) si scrive nel seguente modo:

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad \text{con} \quad k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

La funzione esponenziale complessa e^{ikx} rappresenta un'onda viaggiante da sinistra verso destra mentre la funzione e^{-ikx} rappresenta un'onda viaggiante da destra verso sinistra. La prima rappresenta l'onda associata all'elettrone "incidente", la seconda l'onda riflessa dalla barriera.

La funzione complessa e^{ikx} si può ricondurre a funzioni trigonometriche mediante la formula di Eulero:

$$e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x)$$

Per $0 < x < a$ abbiamo una particella che si muove all'interno di un potenziale costante e la soluzione si scrive come:

$$\psi_2(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x} \quad \text{con} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-U_0)}}{\hbar}$$

Infine per $x > a$ la soluzione è: $\psi_3(x) = Fe^{ik_3x} + Ge^{-ik_3x}$ con $k_3 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

In questo caso però $G=0$ perché questa parte della soluzione corrisponde ad un'onda proveniente da sinistra da cui però non arriva nulla.

I coefficienti A, B, C, D, F si determinano imponendo le condizioni di continuità agli estremi:

$$\psi_1(x = 0) = \psi_2(x = 0)$$

$$\left. \frac{d\psi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=0}$$

$$\psi_2(x = a) = \psi_3(x = a)$$

$$\left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d\psi_3}{dx} \right|_{x=a}$$

e la condizione di normalizzazione delle funzioni d'onda.

Passiamo al secondo caso: $E < U_0$

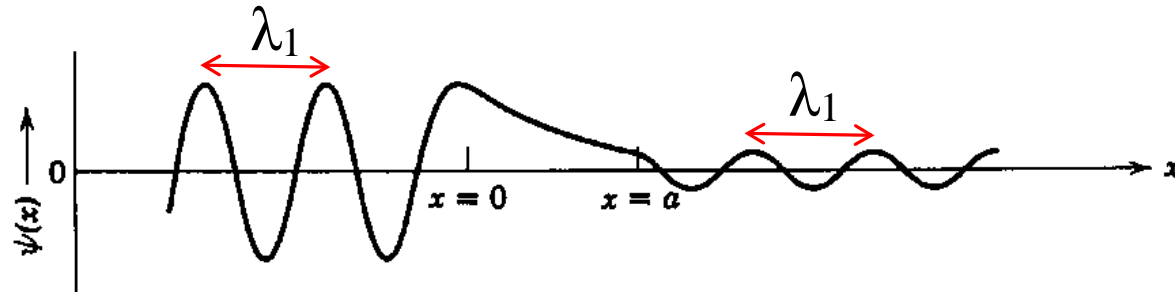
$$\begin{aligned} x < 0: \quad \psi_1(x) &= Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad \text{con} \quad k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ 0 < x < a: \quad \psi_2(x) &= Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} \quad \text{con} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} \\ x > a: \quad \psi_3(x) &= Fe^{ik_3x} + Ge^{-ik_3x} \quad \text{con} \quad k_3 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \end{aligned}$$

Anche qui $G=0$ per lo stesso motivo detto di sopra, e i coefficienti A,B,C,D,F si determinano come su indicato.

Mentre le soluzioni per $x < 0$ e $x > a$ sono uguali al caso per $E > U_0$, molto diversa è la soluzione per $0 < x < a$.

In questo caso abbiamo due esponenziali reali, e non sono onde viaggianti! Che siano soluzioni dell'equazione di Schroedinger si può facilmente verificare sostituendole nell'equazione.

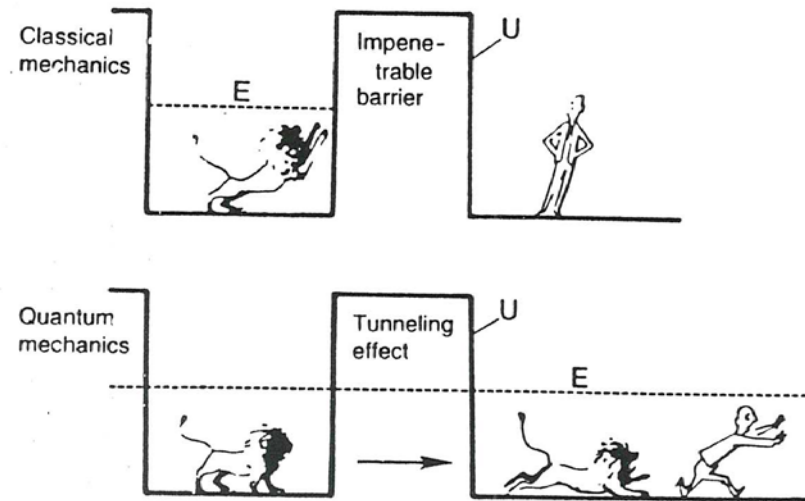
La cosa interessante è che l'onda può attraversare la barriera anche se la particella ad essa associata ha energia inferiore all'altezza della barriera stessa, cosa questa assolutamente vietata nella meccanica classica.



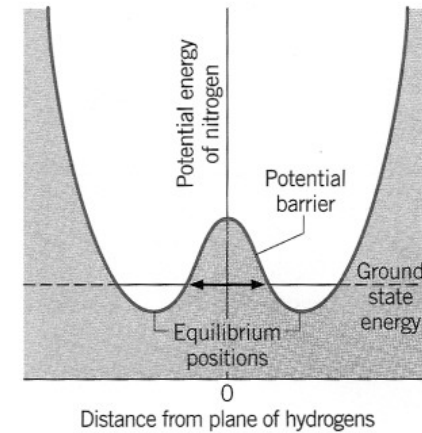
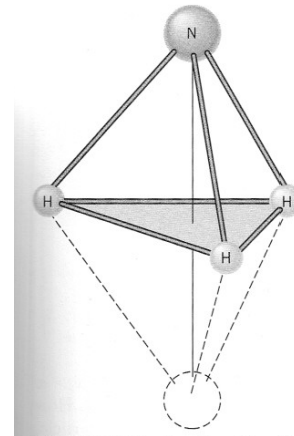
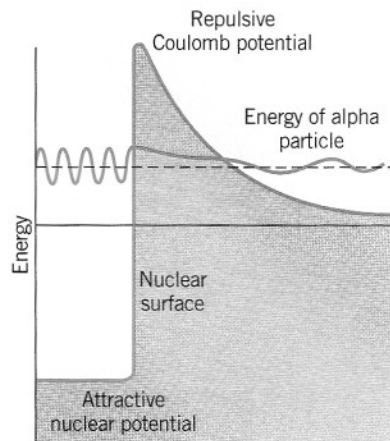
Si può dimostrare che la probabilità di trasmissione dell'onda, e quindi della particella, per $k_2 a \gg 1$, vale:

$$T \sim 16 \frac{E}{U_0} \left(1 - \frac{E}{U_0}\right) e^{-2k_2 a}$$

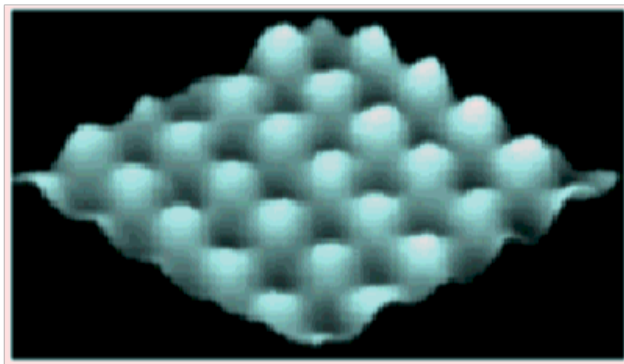
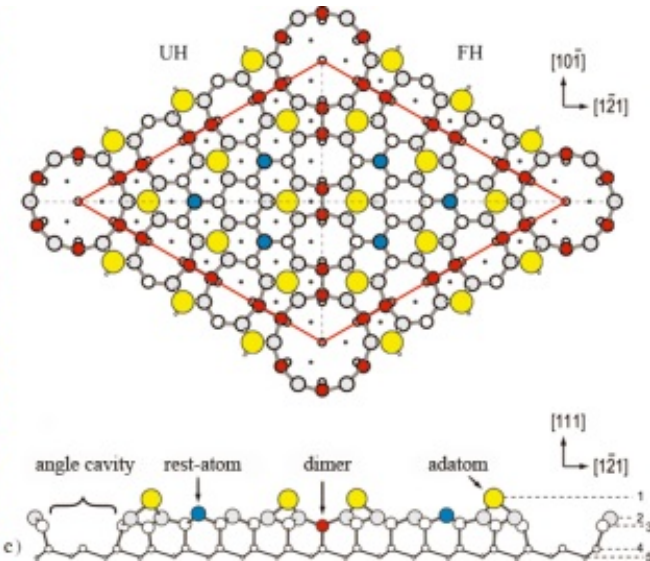
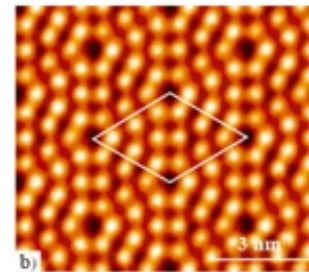
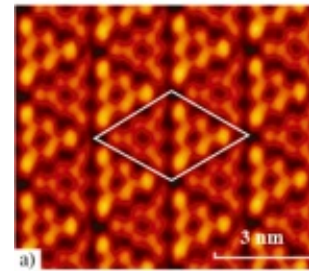
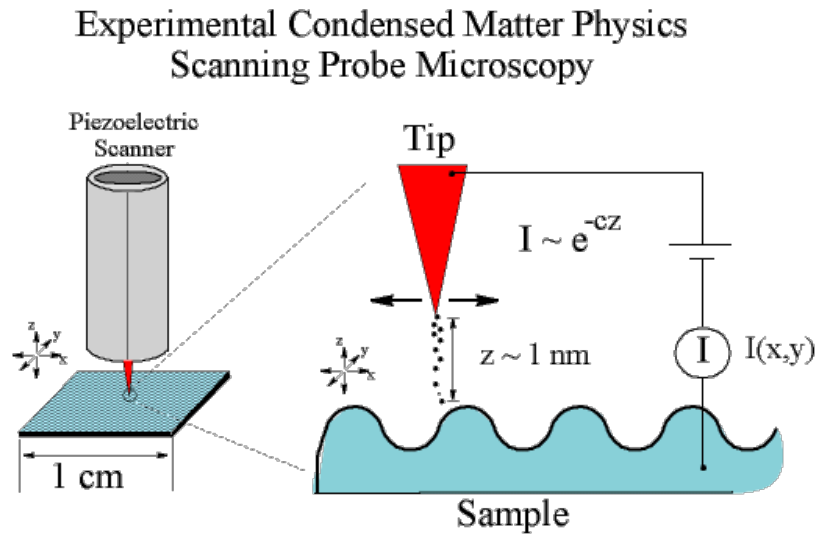
Questo effetto, puramente quantistico, dell'attraversamento di una barriera di potenziale “classicamente proibita” è detto “effetto tunnel”.



Con questo effetto si possono spiegare processi fisici e chimici, quali l'emissione di particelle α da un atomo o l'oscillazione dell'atomo di N in NH_3 .



Inoltre è alla base di dispositivi elettronici di ampio utilizzo in microelettronica (diodi tunnel) e di tecniche di indagine della superficie ad altissima risoluzione spaziale (microscopio a scansione tunnel, o scanning tunneling microscope STM).



Graphite - 1 nm x 1 nm scan

Superficie del Silicio (111) ricostruita 7x7

Esempi di equazione di Schroedinger: l'oscillatore armonico

L'oscillatore armonico quantistico è un esempio molto interessante dell'applicazione della meccanica quantistica perché rappresenta un problema estremamente ampio e al qual possono essere approssimati problemi più complessi, quali le vibrazioni di molecole.

Nell'oscillatore armonico l'energia potenziale ha la forma (nel caso monodimensionale):

$$U = \frac{1}{2} kx^2$$

Essendo k = costante elastica e x = spostamento dalla posizione di equilibrio.

L'equazione di Schroedinger è pertanto:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E \psi(x)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} E - \frac{mk}{\hbar^2} x^2 \right] \psi(x) = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + [\beta - \alpha^2 x^2] \psi(x) = 0 \quad \text{con} \quad \alpha^2 = \frac{mk}{\hbar^2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

Cambiamento di variabile: $z = \sqrt{\alpha} x$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi}{dz} \frac{dz}{dx} = \sqrt{\alpha} \frac{d\psi}{dz}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \alpha \frac{d^2\psi}{dz^2}$$

L'Equazione diventa pertanto:

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + \left[\frac{\beta}{\alpha} - z^2 \right] \psi(z) = 0 \quad (1)$$

Per risolvere questa equazione si pone che $|z| \rightarrow \infty \quad \psi(z) \rightarrow 0$ (o comunque finita) questo perché deve poter essere integrabile quindi non deve divergere.

$$\text{Per } |z| \rightarrow \infty \quad \frac{\beta}{\alpha} \ll z^2 \quad \rightarrow \quad \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} - z^2\psi(z) = 0$$

Soluzioni sono (come si può facilmente verificare):

$$\psi(z) = Ae^{(z^2/2)} + Be^{(-z^2/2)}$$

Ma la soluzione $e^{(z^2/2)} \rightarrow \infty$ per $|z| \rightarrow \infty$ quindi deve essere scartata (quindi dal punto di vista matematico la soluzione $e^{(z^2/2)}$ è corretta ma non soddisfa la condizione fisica.

Quindi si ha che per $z \rightarrow \infty$ la soluzione dell'oscillatore armonico quantistico è:

$$\psi(z) = B e^{(-z^2/2)}$$

Per tutti i valori di z la soluzione dell'equazione di Schroedinger avrà la forma:

$$\psi(z) = C H(z) e^{(-z^2/2)} \quad (2)$$

dove la funzione $H(z)$ dovrà crescere per $|z| \rightarrow \infty$ più lentamente di $e^{(-z^2/2)}$ in modo che la $\psi(z)$ deve rimanere finita e C sarà la costante di normalizzazione.

Sostituendo la $\psi(z)$ nell'equazione (1) dell'oscillatore armonico si ottiene un'equazione in $H(z)$:

$$\frac{d^2 H(z)}{dz^2} - 2z \frac{dH(z)}{dz} + \left[\frac{\beta}{\alpha} - 1 \right] H(z) = 0$$

Soluzione dell'equazione di $H(z)$ sono i polinomi di Hermite:

$$H(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k \quad \text{con} \quad a_{k+2} = - \frac{\frac{\beta}{\alpha} - 1 - 2k}{(k+1)(k+2)} a_k \quad \text{e} \quad a_0, a_1 \text{ sono costanti arbitrarie}$$

Perché $H(z)$ non diverga per $z \rightarrow \infty$ la sommatoria deve fermarsi ad un certo valore di k .

$$\text{Se} \quad \frac{\beta}{\alpha} = 2n + 1, \text{ per } k=n \quad a_{n+2} = - \frac{2n+1-1-2n}{(n+1)(n+2)} a_n = 0$$

Quindi con $\frac{\beta}{\alpha} = 2n + 1$ la sommatoria termina per $k=n$, abbiamo un polinomio di Hermite di grado n -esimo, $H_n(z)$

La soluzione complessiva sarà pertanto:

$$\psi_n(z) = C_n H_n(z) e^{(-z^2/2)} \quad \text{con} \quad \frac{\beta}{\alpha} = 2n + 1$$

Essendo

$$\alpha^2 = \frac{mk}{\hbar^2} \quad \text{essendo} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu \quad \rightarrow \quad \alpha = \frac{2\pi m\nu}{\hbar}$$

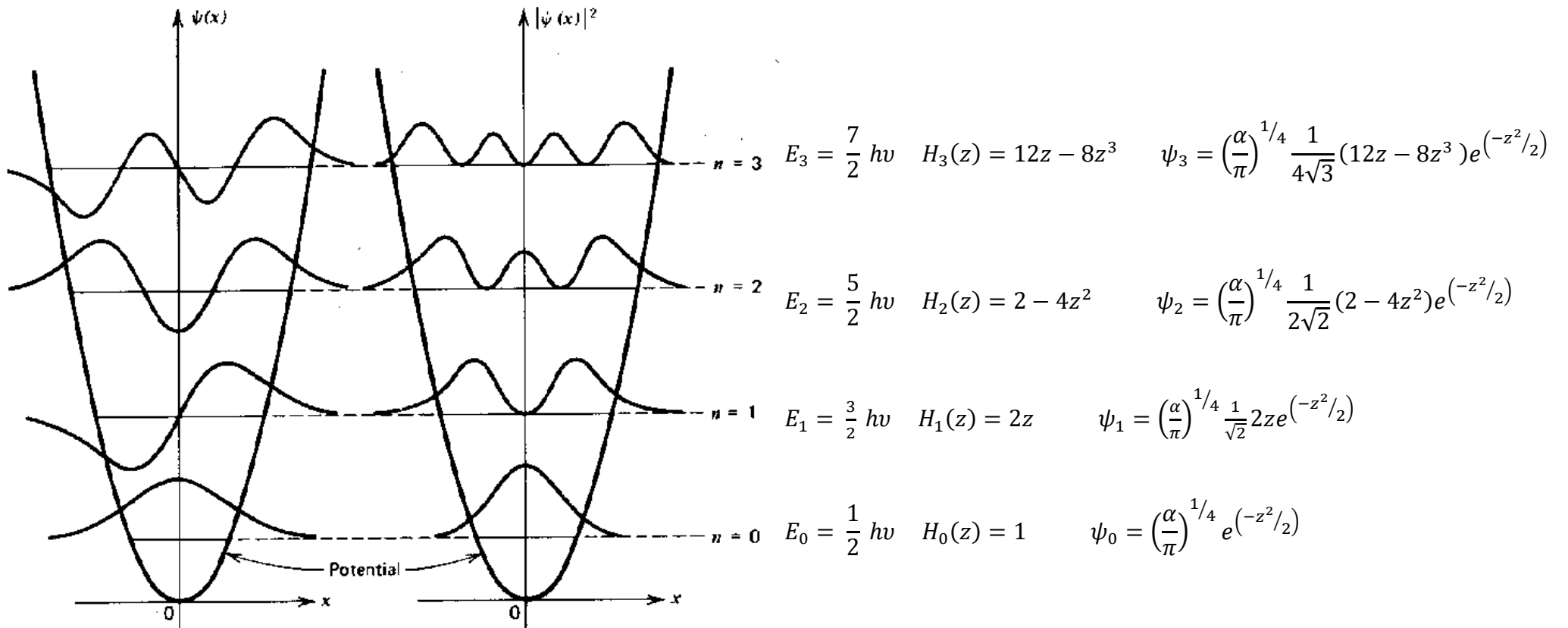
$$\beta = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad \rightarrow \quad \frac{\beta}{\alpha} = \frac{2E}{h\nu} = 2n + 1 \quad \rightarrow \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{con} \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

Complessivamente quindi, normalizzando la funzione d'onda, il risultato è:

$$\psi_n(z) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^n n!}\right)^{1/2} H_n(z) e^{(-z^2/2)} \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{con} \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

$E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ energia di punto zero. Notare che la funzione di E_n è simile a quella di Planck, a parte il termine di punto zero. Inoltre le variazioni di E_n sono esattamente come quelle previste da Planck:

$$\Delta E_n = \Delta n h\nu$$



Esempi di equazione di Schroedinger: l'atomo di idrogeno

Nel caso dell'atomo di idrogeno, quindi in presenza di 1 solo elettrone, l'operatore Hamiltoniano tiene conto sia del moto del nucleo che dell'elettrone.

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)}{\partial z_1^2} \right) \\
 & -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)}{\partial z_2^2} \right) \\
 & -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = E_T \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)
 \end{aligned} \tag{1}$$

Dove M=massa del nucleo (protone), m=massa elettrone, x_1, y_1, z_1 e x_2, y_2, z_2 sono le coordinate rispettivamente del nucleo e dell'elettrone rispetto ad un sistema di riferimento inerziale 0xyz. $\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ è la funzione d'onda dell'atomo completo.

Il primo passo per risolvere questa equazione è di separare il moto del centro di massa (CM) dal moto delle 2 particelle (nucleo ed elettrone) rispetto al centro di massa.

Le coordinate del CM, rispetto al sistema di riferimento 0xyz, sono:

$$x_{CM} = \frac{Mx_1 + mx_2}{M + m} \quad y_{CM} = \frac{My_1 + my_2}{M + m} \quad z_{CM} = \frac{Mz_1 + mz_2}{M + m}$$

Poiché la massa del protone (M) è circa 2000 volte più grande della massa dell'elettrone (m), si ha che per $M \gg m$:

$$x_{CM} = \frac{Mx_1 + mx_2}{M + m} = \frac{M \left(x_1 + \frac{m}{M} x_2 \right)}{M \left(1 + \frac{m}{M} \right)} = \frac{x_1 + \frac{m}{M} x_2}{1 + \frac{m}{M}} \sim x_1$$

Analogamente per y_{CM} e z_{CM} . Quindi sostanzialmente il CM coincide con il nucleo.

Si introduce la massa ridotta μ :

$$\mu = \frac{Mm}{M + m} = \frac{Mm}{M \left(1 + \frac{m}{M} \right)} = \frac{m}{\left(1 + \frac{m}{M} \right)} \sim m \text{ per } M \gg m$$

Indicando con x, y, z le coordinate della massa ridotta (sostanzialmente l'elettrone) rispetto al CM, l'equazione (1) si trasforma in:

$$\begin{aligned} & - \frac{\hbar^2}{2(M + m)} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z)}{\partial x_{CM}^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z)}{\partial y_{CM}^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z)}{\partial z_{CM}^2} \right) \\ & - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z)}{\partial z^2} \right) \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z) = E_T \Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z) \end{aligned} \quad (2)$$

Se scriviamo la funzione d'onda totale $\Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z)$ come prodotto di due funzioni:

$$\Psi(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}, x, y, z) = \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})\psi(x, y, z)$$

che dipendono unicamente dalle coordinate del CM, $\psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})$, e della massa ridotta $\psi(x, y, z)$. Sostituendo questa soluzione nella eq. (2) si ottiene:

$$\begin{aligned}
& - \frac{\hbar^2 \psi(x, y, z)}{2(M + m)} \left(\frac{\partial^2 \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})}{\partial x_{CM}^2} + \frac{\partial^2 \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})}{\partial y_{CM}^2} + \frac{\partial^2 \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})}{\partial z_{CM}^2} \right) \\
& - \frac{\hbar^2 \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) \\
& - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}) \psi(x, y, z) = E_T \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}) \psi(x, y, z)
\end{aligned}$$

Se indichiamo l'energia totale $E_T = E_{CM} + E$, si può facilmente verificare che si ottengono 2 equazioni:

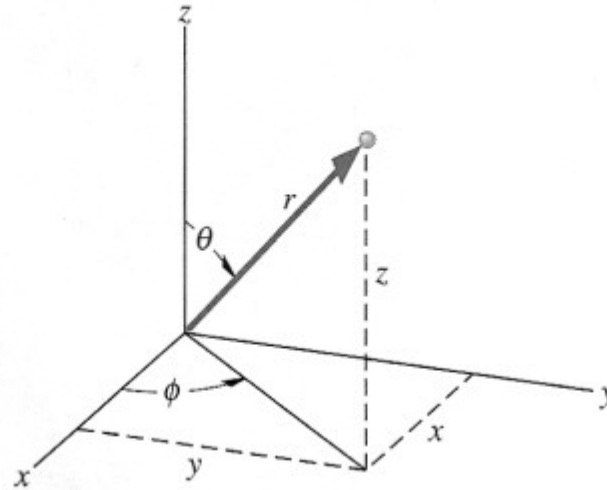
$$\begin{aligned}
& - \frac{\hbar^2}{2(M + m)} \left(\frac{\partial^2 \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})}{\partial x_{CM}^2} + \frac{\partial^2 \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})}{\partial y_{CM}^2} + \frac{\partial^2 \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})}{\partial z_{CM}^2} \right) \\
& = E_{CM} \psi_{CM}(x_{CM}, y_{CM}, z_{CM}) \\
& - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \tag{3}
\end{aligned}$$

La prima rappresenta l'equazione relativa al moto del CM come particella libera, con energia pari a E_{CM} e che non ci interessa.

La seconda è l'equazione che dobbiamo risolvere per ottenere le energie E dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.

E' conveniente riscrivere l'equazione (3) in coordinate polari considerando la simmetria del potenziale:

$$\begin{aligned}x &= r \operatorname{sen}\theta \cos\varphi \\y &= r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi \\z &= r \cos\theta\end{aligned}$$



Con questo sistema di coordinate, il cui riferimento ricordiamo è il CM (praticamente il nucleo dell'atomo di idrogeno), l'equazione (3) si scrive come:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{i}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

La soluzione di questa equazione, che dipende da 3 variabili, si può scrivere come prodotto di 3 funzioni di singola variabile:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Sostituendo questa soluzione nell'equazione in coordinate polari si ottengono 3 equazioni diverse:

$$\begin{cases} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \\ -\frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2\Theta}{\text{sen}^2\theta} = \alpha\Theta \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] R = \alpha \frac{R}{r^2} \end{cases}$$

Dove m ed α sono delle costanti da determinare.

Le tre equazioni hanno soluzioni ben note in matematica:

$$\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi} \text{ con } |m| = 0, 1, 2 \dots$$

$$\Theta_{l,m}(\xi) = \left[(1 - \xi^2)^{|m|/2} \right] F_l(\xi) \text{ con } \xi = \cos\theta \quad \alpha = l(l+1), l = |m|, |m| + 1, |m| + 2 \dots F_l(\xi) = \text{polinomi}$$

$$\Theta_{l,m}(\xi) = \text{Funzioni di Legendre Associate}$$

$$R_{n,l}(\rho) = \left(e^{-\rho/2} \right) \rho^l G_n(\rho) \text{ con } \rho = 2\beta r, \beta^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}, n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu e^2}{\beta \hbar^2}, n = l + 1, l + 2, \dots G_n(\rho) = \text{polinomi}$$

$$R_{n,l}(\rho) = \text{Funzioni di Laguerre Associate}$$

Complessivamente la soluzione sarà:

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

dove i 3 numeri quantici: n (numero quantico principale), l (numero quantico orbitale), m_l (numero quantico magnetico) seguono le regole:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m_l &= -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

Per la soluzione completa bisogna aggiungere poi la parte di spin, χ , in generale indicata in forma di matrice che dipende dal numero quantico di spin, m_s , con $m_s = -1/2, 1/2$. Lo spin viene introdotto a seguito di esperimenti (Stern-Gerlach, 1922) che mostravano la presenza di un momento magnetico anche quando $l=0$ (quindi con $m_l=0$). Inoltre lo spin è introdotto teoricamente da Dirac (1928) sviluppando una meccanica quantistica che teneva conto anche degli effetti relativistici.

Pertanto la soluzione finale dipende da 4 numeri quantici:

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \theta, \varphi)$$

Le energie E_n , escludendo piccole correzioni relativistiche e di interazioni dette “Spin-orbita” (o di struttura fine), entrambe dell’ordine di $\sim 10^{-4}$ eV, hanno la stessa forma del modello di Bohr, cioè dipendono solo dal numero quantico n :

$$E_n = - \frac{m e^4}{32 \pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \text{ che, se si esprime l'energia in eV } (1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19}\text{J}), \text{ si ha } E_n(\text{eV}) = - \frac{13.6}{n^2}$$

Pertanto, dato un valore di n , esistono $2n^2$ funzioni (o stati) diverse Ψ_{n,l,m_l,m_s} , e, per ogni l , $2(2l+1)$ stati. Infatti:

$$\text{per } n=1, l=0, m_l=0, \quad m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \quad 2(2 \times 0 + 1) = 2 \quad \rightarrow 2 \text{ stati } (2 \times 1^2)$$

$$\text{per } n=2 \left\{ \begin{array}{l} l = 0, m_l = 0, \quad m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \quad 2(2 \times 0 + 1) = 2 \\ \\ l = 1, m_l = \begin{cases} 1 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \\ 0 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \\ -1 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \end{cases} \quad 2(2 \times 1 + 1) = 6 \end{array} \right. \rightarrow 8 \text{ stati } (2 \times 2^2)$$

$$\text{per } n=3 \left\{ \begin{array}{l} l = 0, m_l = 0, \quad m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \quad 2(2 \times 0 + 1) = 2 \\ \\ l = 1, m_l = \begin{cases} 1 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \\ 0 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \\ -1 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \end{cases} \quad 2(2 \times 1 + 1) = 6 \\ \\ l = 2, m_l = \begin{cases} 2 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \\ 1 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \\ 0 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \\ -1 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \\ -2 & m_s = \begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases} \end{cases} \quad 2(2 \times 2 + 1) = 10 \end{array} \right. \rightarrow 18 \text{ stati } (2 \times 3^2)$$

Per i diversi valori di “ n ” corrispondono le seguenti “shell”:

$n = 1$ stato “K”

$n = 2$ stato “L”

$n = 3$ stato “M”

$n = 4$ stato “N”

$n = 5$ stato “O”

Per i diversi valori di “ l ” corrispondono i seguenti stati “spettroscopici”:

$l = 0$ stato “s”

$l = 1$ stato “p”

$l = 2$ stato “d”

$l = 3$ stato “f”

$l = 4$ stato “g”

$l = 5$ stato “h”

$l = 6$ stato “i”

Per determinare la distribuzione di probabilità, in coordinate polari, si deve calcolare:

$$\psi_{n,l,m_l}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) dV = |R_{n,l}(r)|^2 |\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2 |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Essendo $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ in coordinate sferiche. Un esempio di distribuzione di probabilità è quella radiale:

$$P(r) dr = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 d\varphi = r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr$$

essendo le funzioni polare, $\Theta_{l,m_l}(\theta)$, e azimutale, $\Phi_{m_l}(\varphi)$, normalizzate.

Di seguito sono riportati esempi di $P(r)dr$ per diversi n ed l in funzione del raggio di Bohr $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.0529 \text{ nm}$ che corrisponde, nel modello di Bohr, al raggio del primo stato (stato fondamentale).

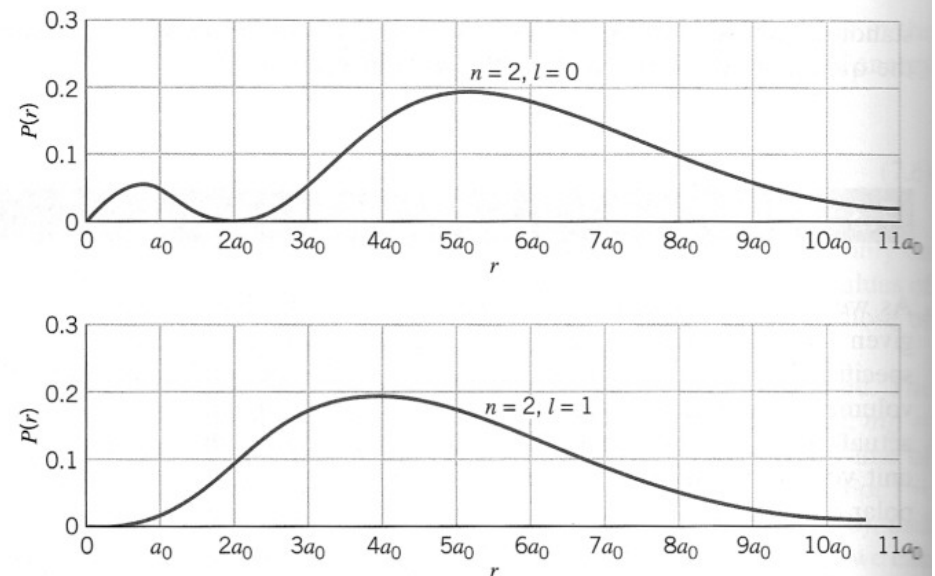
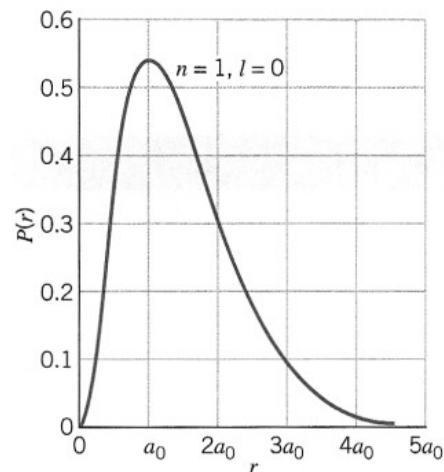


FIGURE 7.4 The radial probability density $P(r)$ for the three lowest states of hydrogen.