

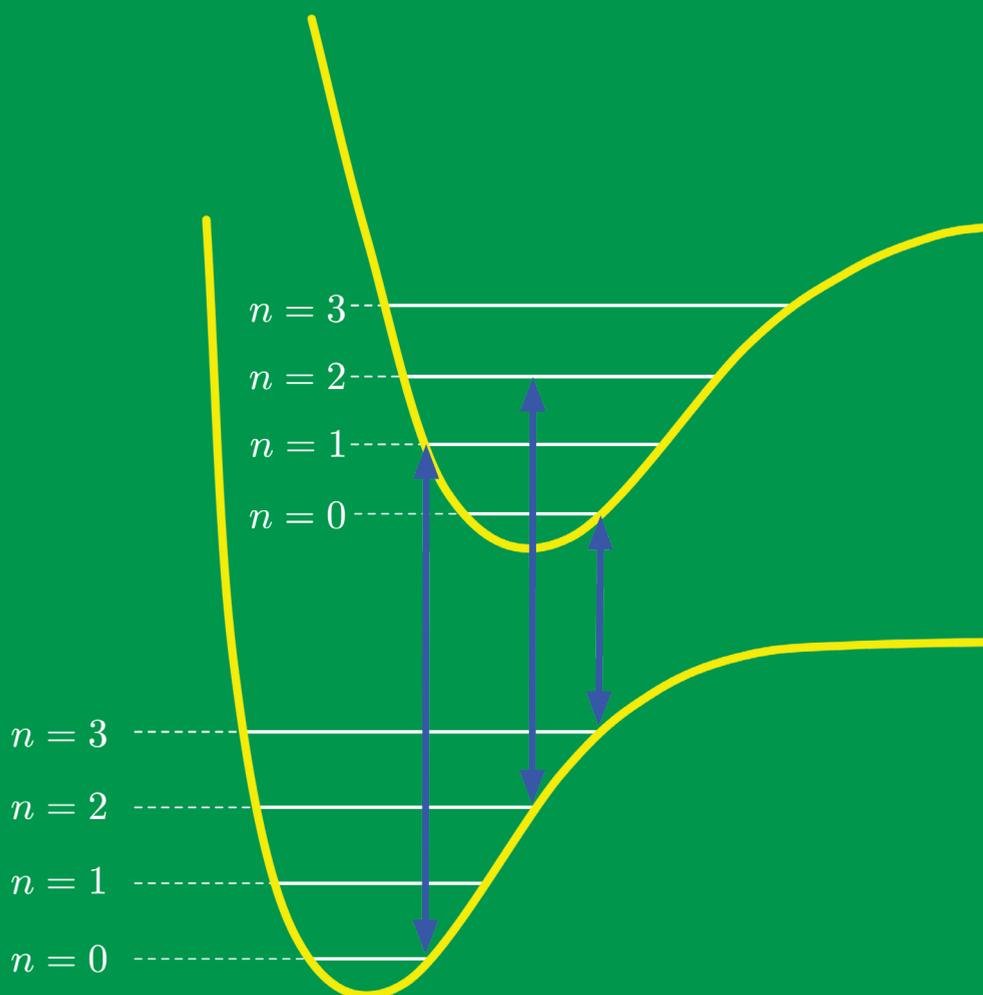
Fisica degli atomi, delle molecole e dei solidi

Esercizi sulla struttura della materia
con soluzioni commentate

UNICAp^{ress}/didattica



Antonio Cappai, Robert Panai, Luciano Colombo



Secondo una consolidata tradizione universitaria italiana, la verifica dell'apprendimento di una materia appartenente all'area culturale delle "discipline STEM" prevede il superamento di una prova scritta e di una prova orale. Mentre quest'ultima è intesa come verifica di acquisizione tanto dei fondamenti concettuali quanto del formalismo teorico della disciplina, la prova scritta intende verificare le capacità di problem solving secondo il paradigma "sapere significa saper fare", della cui validità formativa gli Autori di questo manuale sono convinti sostenitori.

Usualmente esistono molti validissimi manuali che coprono la parte teorica, mentre è cronicamente scarso il numero di manuali che proponano problemi al giusto livello di complessità, offrendone anche la dettagliata e commentata soluzione. Questo è particolarmente vero per quelle discipline che corrispondono all'ultimo anno del ciclo triennale di una laurea di primo livello.

Al fine di colmare almeno parzialmente questa lacuna, qui viene proposto un manuale che raccoglie una ricca e variegata serie di problemi (con soluzioni e commenti) di fisica degli atomi, delle molecole e dei solidi cristallini. Questi argomenti, che costituiscono un irrinunciabile corpus di conoscenze in fisica moderna, rappresentano il cuore della disciplina "Struttura della Materia", come definita dalla tassonomia universitaria italiana.

UNICApres/didattica



Fisica degli atomi, delle molecole e dei solidi

Esercizi sulla struttura della materia
con soluzioni commentate

di

Antonio CAPPAL, Robert PANAI, Luciano COLOMBO



Cagliari
UNICApress
2024

SEZIONE DIDATTICA

Fisica degli atomi, delle molecole e dei solidi. Esercizi sulla struttura della materia con soluzioni commentate

di Antonio Cappai, Robert Panai, Luciano Colombo

© Antonio Cappai, Robert Panai, Luciano Colombo e UNICApres CC BY-SA A 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

In copertina: Illustrazione del principio di Franck-Condon: le frecce indicano transizioni permesse (sia in assorbimento sia in emissione) tra stati vibrazionali appartenenti a diverse configurazioni elettroniche di una molecola biatomica.

Cagliari, UNICApres, 2024 (<http://unicapres.unica.it>) Università degli Studi di Cagliari

ISBN: 978-88-3312-118-5

ISBN online: 978-88-3312-117-8

DOI: 10.13125/unicapres.978-88-3312-117-8

Introduzione

Secondo una consolidata tradizione universitaria italiana, la verifica dell'apprendimento di una materia appartenente all'area culturale delle "discipline STEM" prevede il superamento di una prova scritta e di una prova orale. Mentre quest'ultima è intesa come verifica di acquisizione tanto dei fondamenti concettuali quanto del formalismo teorico della disciplina, la prova scritta intende verificare le capacità di *problem solving* secondo il paradigma "sapere significa saper fare", della cui validità formativa gli Autori di questo manuale sono convinti sostenitori.

Usualmente esistono molti validissimi manuali che coprono la parte teorica, mentre è cronicamente scarso il numero di manuali che propongano problemi al giusto livello di complessità, offrendone anche la dettagliata e commentata soluzione. Questo è particolarmente vero per quelle discipline che corrispondono all'ultimo anno del ciclo triennale di una laurea di primo livello.

Al fine di colmare almeno parzialmente questa lacuna, qui viene proposto un manuale che raccoglie una ricca e variegata serie di problemi (con soluzioni e commenti) di fisica degli atomi, delle molecole e dei solidi cristallini. Questi argomenti, che costituiscono un irrinunciabile *corpus* di conoscenze in fisica moderna, rappresentano il cuore della disciplina "Struttura della Materia", come definita dalla tassonomia universitaria italiana.

Lo studio della "Struttura della Materia" può essere affrontata a diversi livelli di profondità, come testimoniato dai tanti e diversissimi, per contenuti e formalismo, manuali esistenti in commercio. Qui si fa riferimento al tipico insegnamento di "Struttura della Materia" di un corso di laurea di primo livello in Fisica offerto da una Università italiana.

Più specificatamente, in questo manuale sono stati raccolti gli esercizi d'esame, i testi di tutorato e i quesiti di auto-valutazione offerti agli Studenti e alle Studentesse che hanno seguito l'insegnamento di "Fondamenti di Struttura della Materia" impartito in diversi anni accademici presso l'Università degli Studi di Cagliari. Gli Autori sono stati incaricati di professare tanto il corso ufficiale quanto i relativi corsi di tutorato e hanno altresì formato la Commissione di esame per il relativo esame di profitto. Questa esperienza di insegnamento trova esplicita manifestazione non solo nella scelta degli esercizi proposti, ma anche nel modo in cui è stata impostata la soluzione dei diversi quesiti e nei commenti offerti a completamento della discussione.

Nonostante la specifica esperienza didattica che ha generato questo manuale, la speranza è che esso possa risultare efficace ausilio di studio anche per Studenti e Studentesse impegnati a seguire insegnamenti universitari di area "Fisica della materia" presenti nel Manifesto degli Studi di corsi di laurea diversi da Fisica, quali ad esempio: Chimica, Scienza dei Materiali e alcuni tipi di Ingegneria (più precisamente: Ingegneria Chimica,

Ingegneria Elettronica, Ingegneria Elettrica, Ingegneria dei Materiali, Ingegneria Fisica).

I riferimenti teorici a cui questo manuale si ispira (nella scelta degli argomenti, nel livello di approfondimento e nel formalismo matematico adottato) sono quelli contenuti nei tre manuali didattici che uno degli Autori (LC) ha pubblicato su questi argomenti (si veda la bibliografia riportata in calce alla presente Introduzione). In particolare, il formalismo e i relativi simboli qui usati sono esattamente quelli riportati nei suddetti manuali.

Più specificatamente, osserviamo che si è inteso evitare una trattazione eccessivamente formale, preferendo invece l'esplorazione delle caratteristiche fisiche sottostanti e ponendo sempre la fenomenologia al centro della discussione. In altre parole, la matematica è mantenuta al minimo livello compatibile con il rigore concettuale. Nondimeno, alcuni esercizi inevitabilmente risulteranno più complessi di altri: piuttosto che temerli come indice di difficoltà dell'esame, andrebbero vissuti come sfide entusiasmanti per sperimentare come, a volte, in fisica sia necessario spingersi veramente molto in avanti con matematica e calcoli per raggiungere il risultato desiderato. Infine, è opportuno segnalare che è stata seguita la tradizione accademica italiana, che prevede l'uso sistematico della meccanica quantistica (non relativistica) anche quando si affronti lo studio della "Struttura della Materia" a livello elementare.

Stante la collocazione dell'insegnamento di riferimento, questo manuale richiede dunque non poche conoscenze pregresse, che sostanzialmente riassumiamo in: robusta conoscenza della fisica classica (meccanica, termodinamica ed elettromagnetismo) e della meccanica quantistica, in approssimazione non relativistica, nonché dimistichezza con il calcolo simbolico e numerico (a livello di una comune calcolatrice scientifica). Per gli argomenti specificatamente di fisica atomica, molecolare e dei solidi ci si può utilmente riferire alla bibliografia già citata.

Il manuale è diviso in quattro capitoli, rispettivamente dedicati (i) ad alcuni argomenti propedeutici di fisica dei quanti e di fisica statistica, (ii) agli atomi mono-/multi-elettronici e alla loro interazione con la radiazione elettromagnetica, (iii) agli spettri roto-vibrazionali e alla struttura elettronica delle molecole e, per ultimo, (iv) alle proprietà di volume (reticolari ed elettroniche) dei solidi cristallini caratterizzati da perfetta invarianza traslazionale.

In ciascun capitolo gli esercizi sono raggruppati in sezioni tematiche, ciascuna con titolo auto-esplicativo (e chiaramente riferito ai manuali citati in bibliografia). La loro numerazione progressiva, tuttavia, è unitaria. La struttura di ciascuna sezione è molto semplice: prima il testo di tutti gli esercizi, poi le loro soluzioni. Questa scelta riflette un consiglio che gli Autori sempre danno in aula: è quantomai opportuno e, comunque, molto formativo che ogni Studente e Studentessa provi a risolvere il problema assegnato in piena autonomia, senza cedere alla tentazione di guardare subito la soluzione. Lo sforzo di comprensione del testo dell'esercizio, l'elaborazione di una possibile strategia di soluzione, lo svolgimento dei relativi calcoli e il tentativo di produzione di una stima quantitativa del fenomeno oggetto dell'esercizio sono sempre momenti importanti di formazione al *problem solving*. Anche se uno o più di questi passaggi risultasse sbagliato, il confronto tra il proprio tentativo di soluzione e il risultato riportato nel manuale genera sempre maggiore e più consapevole comprensione di quel determinato problema fisico.

Il manuale, insomma, non è né un formulario, né un prontuario di "soluzioni stan-

dard” da imparare meccanicamente. Al contrario, è solo uno strumento per facilitare la comprensione, stimolare il pensiero critico e, in ultima analisi, sviluppare la propria originale acquisizione della disciplina.

Gli Autori sperano davvero che questo manuale sia usato a questi scopi, e non solo come un attrezzo per superare l’esame.

Antonio Cappai, Robert Panai, Luciano Colombo
Dipartimento di Fisica, Università di Cagliari
Cagliari, gennaio 2024

Bibliografia di riferimento¹

- L. Colombo, “*Atomic and Molecular Physics - A primer*” (second edition)
IOP Publishing 2023 - ISBN 978-0-7503-5732-6 (print)
- L. Colombo, “*Solid State Physics - A Primer*”
IOP Publishing 2021 - ISBN 978-0-7503-2262-1 (print)
- L. Colombo, “*Statistical Physics of Condensed Matter Systems - A Primer*”
IOP Publishing 2022 - ISBN 978-0-7503-2266-9 (print)

¹La versione *e-book* dei manuali è disponibile a questi siti:

- Atomic and Molecular Physics (2nd edition): <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-5734-0>
- Solid State Physics: <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2265-2>
- Statistical Physics of Condensed Matter Systems: <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2269-0>

Biografia degli autori

Antonio Cappai

Antonio Cappai ha conseguito la laurea triennale (2015), magistrale (2017) e il Dottorato di Ricerca (2020) in Fisica presso l'Università degli Studi di Cagliari. Nel 2023, ha ottenuto la qualifica di ricercatore RTD-A. Le sue attività di ricerca sono state focalizzate sulla modellizzazione e lo studio delle proprietà dei materiali mediante simulazioni da principi primi e dinamica molecolare classica. In particolare, indaga principalmente le proprietà termoelettriche di strutture a bassa dimensionalità e collabora nell'analisi dell'impatto delle condizioni chimico-fisiche iniziali sulle morfologie e le proprietà di trasporto di materiali organici innovativi, come polimeri organici conduttori e carbon dots a base di acido citrico.

Robert Panai

Robert Panai ha conseguito la laurea triennale in fisica e la laurea magistrale in fisica sperimentale delle interazioni fondamentali presso l'Università di Cagliari rispettivamente nel 2021 e 2023, con una tesi sullo sviluppo di un framework software per l'analisi di effetti sistematici nella ricerca di onde gravitazionali continue. Attualmente frequenta il Dottorato di interesse nazionale in tecnologie per la ricerca fondamentale in fisica (curriculum sistemi di calcolo e informatica) all'Università di Padova, occupandosi dello sviluppo di algoritmi di Machine Learning e Quantum Computing con applicazioni in fisica ed è associato alla sezione di Cagliari dell'INFN. Negli anni accademici 2022/2023 e 2023/2024 è stato tutor del corso di Fondamenti di Struttura della Materia, tenuto da Luciano Colombo. Dal 2017 è socio e membro dello staff della Società Astronomica Turritana, con la quale gestisce l'osservatorio astronomico di Siligo e si occupa di fotografia astronomica "deep sky", spettroscopia astronomica a bassa risoluzione e divulgazione scientifica.

Luciano Colombo

Luciano Colombo si è laureato in Fisica nel 1984 presso l'Università di Pavia dove ha anche conseguito il Dottorato di Ricerca in Fisica nel 1989. Successivamente è stato post-doc presso l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne e presso l'International School for Advanced Studies di Trieste. Nel 1990 è diventato ricercatore di ruolo presso l'Università di Milano e si è poi trasferito nel 1996 all'Università di Milano-Bicocca per una posizione

equivalente. Nel 1999 è stato nominato professore associato all'Università di Cagliari, dove nel 2002 è diventato professore ordinario di Fisica teorica della materia condensata. Nella sua carriera ha speso lunghi periodi di ricerca presso numerose istituzioni straniere, tra le quali il Lawrence Livermore National Laboratory (USA), lo University College Dublin (Irlanda) e il Catalan Institute for Nanoscience and Nanotechnology (Spagna). Dal 2015 è socio corrispondente (non residente) dell'Istituto Lombardo - Accademia di Scienze e Lettere di Milano. Nel 2021 è stato nominato Prorettore per la Ricerca dell'Università di Cagliari e "Managing Editor" della sezione "Materials Physics" dello European Physical Journal - Plus. È stato responsabile scientifico di numerosi progetti di ricerca rivolti a problemi di fisica dello stato solido e dei materiali, supervisore di più di 80 studenti (a livello di laurea, master e dottorato) e mentore di circa 20 post-doc. È autore o coautore di 10 libri e 301 articoli scientifici (<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7102464824>).

Indice

	xiii
Costanti fondamentali della fisica	xv
1 Elementi di fisica quantistica e statistica	17
1.1 Fisica dei quanti	19
1.1.1 Problemi	19
1.1.2 Soluzioni	23
1.2 Gas di fermioni e/o bosoni	47
1.2.1 Problemi	47
1.2.2 Soluzioni	49
2 Fisica degli atomi	55
2.1 Atomi idrogenoidi	57
2.1.1 Problemi	57
2.1.2 Soluzioni	63
2.2 Interazione radiazione-materia	87
2.2.1 Problemi	87
2.2.2 Soluzioni	91
2.3 Atomi multielettronici	101
2.3.1 Problemi	101
2.3.2 Soluzioni	107
3 Fisica delle molecole	133
3.1 Spettri roto-vibrazionali di molecole biatomiche	135
3.1.1 Problemi	135
3.1.2 Soluzioni	143
3.2 Proprietà elettroniche di molecole biatomiche	167
3.2.1 Problemi	167
3.2.2 Soluzioni	169
4 Fisica dei solidi	173
4.1 Reticoli cristallini	175
4.1.1 Problemi	175
4.1.2 Soluzioni	179
4.2 Vibrazioni nei cristalli	189

4.2.1	Problemi	189
4.2.2	Soluzioni	191
4.3	Elettroni nei cristalli e teoria a bande	201
4.3.1	Problemi	201
4.3.2	Soluzioni	205
Elenco delle figure		214
Elenco delle tabelle		215

Costanti fondamentali della fisica

Costante fisica	Simbolo	Valore ⁽⁺⁾	Unità
Carica dell'elettrone	e	1.602176×10^{-19}	C
Costante di Boltzmann	k_B	1.380649×10^{-23}	J K^{-1}
Costante di Faraday	F	9.648533×10^4	C mol^{-1}
Costante di Planck	h	6.626070×10^{-34}	J s
Costante di Planck (normalizzata)	\hbar	1.054571×10^{-34}	J s
Costante di Stefan	σ_S	5.670374×10^{-8}	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$
Costante di struttura fine	α	1/137	
Costante universale dei gas	R	8.314462	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Magnetone di Bohr	μ_B	9.274010×10^{-24}	J T^{-1}
Massa a riposo dell'elettrone	m_e	9.109383×10^{-31}	kg
Massa a riposo del neutrone	m_n	1.674927×10^{-27}	kg
Massa a riposo del protone	m_p	1.672621×10^{-27}	kg
Numero di Avogadro	\mathcal{N}_A	6.022140×10^{23}	mol^{-1}
Permeabilità magnetica del vuoto	μ_0	1.256637×10^{-6}	N A^{-2}
Permittività elettrica del vuoto	ϵ_0	8.854187×10^{-12}	F m^{-1}
Raggio di Bohr	a_0	5.291772×10^{-11}	m
Rapporto carica-massa dell'elettrone	e/m_e	1.758820×10^{-11}	C kg^{-1}
Unità di massa atomica	u.m.a.	1.660539×10^{-27}	kg
Velocità della luce (nel vuoto)	c	2.997924×10^8	m s^{-1}

(+) I valori riportati delle costanti fisiche fondamentali sono pubblicati e raccomandati per l'uso internazionale dal Gruppo di Lavoro CODATA.

Vedi il sito web <https://www.nist.gov/pml/fundamental-physical-constants> per ulteriori informazioni.

Capitolo 1

Elementi di fisica quantistica e statistica

Syllabus - Questo capitolo presenta una doppia serie di problemi, dedicati rispettivamente alla fisica dei quanti e alla fisica statistica quantistica. Nella prima sezione vengono proposti problemi che fanno riferimento alle teorie pre-quantistiche (sostanzialmente: termodinamica della radiazione, modello atomico di Bohr, effetto fotoelettrico) che, sebbene superate dalla più completa meccanica quantistica, hanno ancora grande importanza concettuale e, soprattutto, valenza didattica: infatti, sono problemi che aiutano ad inquadrare gli ordini di grandezza dei fenomeni alla scala atomico-molecolare. Nella seconda sezione vengono proposti problemi relativi alle proprietà statistiche di insiemi di particelle che obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac o a quella di Bose-Einstein. Sono anche proposti problemi in cui si confrontano le previsioni delle statistiche quantistiche con quelle della statistica di Boltzmann, ricavata nel contesto della fisica classica.

Riferimento bibliografico: L. Colombo, "Statistical Physics of Condensed Matter Systems - A Primer", IOP Publishing 2022 - ISBN 978-0-7503-2266-9 (print)

1.1 Fisica dei quanti

1.1.1 Problemi

Problema 1

Il pirometro bicolore è uno strumento che misura il rapporto tra l'intensità di energia infrarossa emessa da un corpo a due diverse lunghezze d'onda per determinarne la temperatura. Elaborare un'espressione analitica, anche approssimata, della temperatura del corpo, assumendo che lo spettro di emissione sia quello di un corpo nero.

Problema 2

Per un corpo isolato in un ambiente di alto vuoto l'unico meccanismo disponibile per l'evacuazione di calore è rappresentato dall'irraggiamento, ovvero la perdita di calore sottoforma di energia radiante. Si supponga ora che una sferetta di titanio allo stato liquido (densità $\rho = 4.507 \text{ g cm}^{-3}$, calore specifico $c = 520 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, emissività $\epsilon = 0.5$) di raggio $R = 1 \text{ cm}$ e temperatura iniziale di 3000 K si trovi in siffatte condizioni. Quanto tempo occorrerà affinché essa si solidifichi?

Problema 3

Le stelle mostrano delle curve di emissione che ben approssimano quelle di un corpo nero con temperatura T pari a quella della fotosfera stellare. Considerando che il Sole presenta una temperatura superficiale di 5777 K , determinare il rapporto tra la potenza emessa nel visibile (400 nm - 700 nm) e la potenza totale emessa come misurato da un osservatore posto a 1 unità astronomica di distanza.

Problema 4

Uno dei principali pigmenti fotosintetici diffusi sulla Terra è la clorofilla-a, che presenta un pronunciato massimo di assorbimento a 430 nm . Quale temperatura superficiale dovrebbe avere il Sole affinché il suo massimo di emissione corrisponda a tale valore? E in tal caso, quanti fotoni di luce visibile per unità di superficie giungerebbero su una foglia? Trascurare l'assorbimento atmosferico.

Problema 5

Un atomo di idrogeno, precedentemente irradiato con radiazione UV monocromatica a 383.5 nm , a seguito di un urto riemette un fotone nel rosso. Quanta energia ha dissipato nell'urto?

Problema 6

Quanta energia occorre fornire a un catione He^+ per fotoionizzarlo completamente? In quale regione dello spettro elettromagnetico rientra una tale radiazione?

Problema 7

L'ossidazione completa del glucosio $C_6H_{12}O_6 + 6O_6 = 6CO_2 + 6H_2O$ libera 2870 kJ mol^{-1} . In quale porzione dello spettro ricadrebbe un fotone di tale energia? Se 10 kg di glucosio vengono ossidati per riscaldare 1 kg di grafite, in assenza di perdite di calore, a quale lunghezza d'onda emetterebbe la grafite al termine del riscaldamento? Assumere che la grafite emetta come un corpo nero.

Problema 8

Il muonio è un atomo esotico costituito da un antimuone μ^+ legato a un elettrone. Quanto vale la sua energia di ionizzazione? È sufficiente una batteria da 20 V per produrne ionizzazione?

Problema 9

Una lamina di samario, lantanoide con lavoro di estrazione di 2.7 eV, ha un'area di 1 cm^2 ed è posta in una cellula fotoelettrica alimentata con una tensione di 10 V. Illuminando la lamina con una sorgente UV monocromatica a 385.5 nm e di potenza 100 W posta a 3.5 cm dalla lamina, quanto varrà l'intensità di corrente nel circuito? Come cambierebbe il risultato incrementando del 10% la tensione del circuito?

Problema 10

Una lamina di potassio (lavoro di estrazione 2.30 eV) viene illuminata con luce blu (450 nm). Determinare il potenziale di arresto.

Problema 11

Luce emessa da idrogeno (protio) in transizione 2-1 colpisce una lamina di cesio (lavoro di estrazione 2.14 eV). Quale velocità esibisce l'elettrone emergente?

Problema 12

Dare una stima dell'energia di legame O-O nell'ozono sapendo che questo viene fotodissociato quando colpito da raggi UV con $\lambda \simeq 250 \text{ nm}$ (ultravioletto-C, ovvero UV-C)

Problema 13

Si considerino gli autostati di una buca di potenziale unidimensionale. Supponendo di alloggiare due elettroni per livello, quanto vale l'energia dello stato fondamentale?

Problema 14

Due particelle sono vincolate a muoversi sull'asse z . Si calcoli il valore di aspettazione della distanza tra due particelle nei casi in cui esse siano descritte da una funzione d'onda totalmente antisimmetrica. Confrontare il risultato ottenuto con la previsione classica.

Problema 15

Enunciare l'ipotesi di de Broglie, spiegando il significato fisico di tutti i termini che vi compaiono.

Problema 16

Si consideri

1. un'automobile di massa pari a 1000 kg, che viaggia in linea retta a velocità di 50 km h^{-1}
2. un elettrone nel vuoto accelerato da una differenza di potenziale elettrostatico pari a 10^4 V

Calcolare le loro lunghezze d'onda di de Broglie e commentare il significato fisico dei numeri ottenuti.

Problema 17

Si considerino onde elettromagnetiche di lunghezza d'onda pari a 10^{-12} m (raggi γ), 10^{-10} m (raggi X), 10^{-8} m (ultravioletto), 10^{-6} m (visibile), 10^{-4} m (infrarosso), 10^{-2} m (microonde). Per ciascuna di esse si calcoli l'energia dei fotoni corrispondenti, esprimendo il risultato in eV.

Problema 18

Si consideri un elettrone libero in una dimensione (che conveniamo chiamare direzione x) e non confinato (l'elettrone è pertanto libero di muoversi su tutto l'asse x , senza restrizioni). Si scriva la sua funzione d'onda.

È possibile normalizzare tale funzione d'onda? Perché? Come interpretiamo il risultato?

Problema 19

Si consideri un elettrone confinato in una buca di potenziale tridimensionale a pareti infinite. Per questo specifico caso

1. calcolare i livelli di energia e la loro degenerazione;
2. chiarire la differenza tra *stato quantistico* e *livello di energia*;

Problema 20

Chiarire la relazione esistente tra *spin* e *momento magnetico di spin* di un elettrone.

Problema 21

Enunciare in due diversi modi il Principio di Pauli e dimostrare che i due modi non sono in contrasto.

Problema 22

La radiazione elettromagnetica emessa da He^+ ha lunghezza d'onda praticamente identica a quella della prima linea della serie di Balmer dell'idrogeno.

1. Tra quali stati avviene la transizione responsabile di questa emissione?
2. Come si può attribuire una tale riga all'idrogeno oppure all' He^+ ?

Problema 23

Si consideri un atomo di idrogeno nell'ambito del modello planetario di Bohr.

1. È vero che, per qualunque orbita circolare, l'energia potenziale e cinetica dell'elettrone sono uguali? Fornire giustificazione alla risposta data.
2. Come viene rilasciata la differenza di energia tra il sistema elettrone-protone legato ed il sistema elettrone-protone a distanza infinita? Giustificare la risposta.
3. Qual è il rapporto tra l'energia potenziale e l'energia cinetica dell'elettrone sulle diverse orbite stazionarie?

Problema 24

Una sorgente emette isotropicamente una radiazione elettromagnetica monocromatica di potenza pari a 100 W, alla lunghezza d'onda associata alla transizione $n = 2 \rightarrow n = 1$ dello ione di He_4^+ . Calcolare

1. l'energia di ciascun fotone emesso;
2. il numero di fotoni per unità di tempo intercettati da un elemento di superficie di area pari a 1 cm^2 , posto normalmente alla direzione di propagazione della radiazione emessa e posizionato a distanza di 10 m dalla sorgente;
3. se la transizione può avvenire per transizioni di dipolo elettrico, oppure di altro tipo, motivando la risposta.

Problema 25

Al pari dell'elettrone, anche il protone e il neutrone (*nucleoni*) hanno spin $\frac{1}{2}$. Determinare

1. il momento magnetico intrinseco dei nucleoni e paragonarlo a quello elettronico;
2. una stima della lunghezza d'onda necessaria eccitare un momento di dipolo magnetico nucleare;
3. una stima dell'energia di interazione tra i due momenti di dipolo intrinseci in un atomo di protio;
4. la lunghezza d'onda di un fotone che abbia l'energia ricavata al punto (3).

1.1.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 1

Con riferimento alla densità spettrale $u_\nu(T)$ emessa da un corpo nero a temperatura T nelle frequenze ν_1 e ν_2 possiamo scrivere

$$\begin{aligned} u_{\nu_1}(T) &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu_1^3}{e^{\frac{h\nu_1}{k_B T}} - 1} \\ u_{\nu_2}(T) &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu_2^3}{e^{\frac{h\nu_2}{k_B T}} - 1} \end{aligned} \quad (1.1)$$

Dividendo membro a membro otteniamo

$$\frac{u_{\nu_1}(T)}{u_{\nu_2}(T)} = \frac{\nu_1^3 e^{\frac{h\nu_2}{k_B T}} - 1}{\nu_2^3 e^{\frac{h\nu_1}{k_B T}} - 1} \quad (1.2)$$

nella quale solo compare T come unica incognita, poiché la densità spettrale è proporzionale all'intensità misurata dallo strumento e le frequenze di campionamento sono stabilite dal costruttore.

Si ottiene dunque un'equazione della forma

$$Ae^{\alpha x} + Be^{\beta x} = C \quad (1.3)$$

che non ammette, in generale, soluzione analitica ma può essere risolta per via grafica o mediante metodi numerici.

Tuttavia, osserviamo che lo spettro infrarosso si estende, per convenzione, da 0.3 a 214 THz. Se la radiazione raccolta dallo strumento ha $\nu \lesssim 10^{12}$ THz si può scrivere, per temperature dell'ordine di 10^3 K

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \sim \exp\left(\frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 10^{12} \text{Hz}}{1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1} \cdot 10^3 \text{K}}\right) = 1.049 \quad (1.4)$$

sicchè si può sostituire, con ottima approssimazione, l'esponenziale con il suo sviluppo in serie troncato al secondo ordine. La Eq. (1.2) si scrive quindi come

$$\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^3 \frac{u_{\nu_1}(T)}{u_{\nu_2}(T)} = \frac{\frac{h\nu_2}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu_2}{k_B T}\right)^2}{\frac{h\nu_1}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu_1}{k_B T}\right)^2} \quad (1.5)$$

Per semplificare lo svolgimento, introduciamo la seguente notazione

$$\begin{aligned} \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^3 \frac{u_{\nu_1}(T)}{u_{\nu_2}(T)} &= A \\ \frac{h}{k_B T} &= \beta \end{aligned} \quad (1.6)$$

Eq. (1.5) si scrive quindi come

$$A = \frac{\nu_2 + \frac{\beta}{2}\nu_2^2}{\nu_1 + \frac{\beta}{2}\nu_1^2} \quad (1.7)$$

dalla quale si ottiene β

$$\beta = 2 \frac{A\nu_1 - \nu_2}{\nu_2^2 - A\nu_1^2} \quad (1.8)$$

ed infine, ricordando le definizioni in Eq. (1.6) si trova T

$$T = \frac{h\nu_2}{2k_B} \frac{1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \frac{u_{\nu_1}(T)}{u_{\nu_2}(T)}}{\frac{\nu_2^2}{\nu_1^2} \frac{u_{\nu_1}(T)}{u_{\nu_2}(T)} - 1} \quad (1.9)$$

Concludiamo la risoluzione osservando che l'approssimazione utilizzata per ottenere il risultato cade in difetto quanto più ci si avvicina al limite superiore della banda infrarossa: infatti, già supponendo che almeno una delle ν sia dell'ordine di $4 \cdot 10$ THz, ripetendo quando esposto in Eq. (1.4), otteniamo

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \sim \exp\left(\frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 4 \cdot 10^{13} \text{Hz}}{1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1} \cdot 10^3 \text{K}}\right) = 6.83 \quad (1.10)$$

che si discosta più che significativamente dall'unità.

In regime di elevate frequenze (più precisamente, $h\nu/(k_B T) \gg 1$), diventa però possibile scrivere

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \simeq e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \quad (1.11)$$

e la Eq. (1.2) si può allora semplificare come

$$\ln\left(\frac{u_{\nu_1}(T)}{u_{\nu_2}(T)}\right) - 3\ln\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right) = \frac{h(\nu_2 - \nu_1)}{k_B T} \quad (1.12)$$

da cui

$$T = \frac{h(\nu_2 - \nu_1)}{k_B} \left(\ln\left(\frac{u_{\nu_1}(T)}{u_{\nu_2}(T)}\right) - 3\ln\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right) \right)^{-1} \quad (1.13)$$

Soluzione del Problema 2

La potenza istantanea emessa dal corpo è data dalla legge di Stefan-Boltzmann

$$P_{\text{out}} = \epsilon\sigma AT^4 \quad (1.14)$$

dove $0 < \epsilon < 1$ è l'emissività del corpo, σ la costante di Stefan-Boltzmann, T la temperatura del corpo e A la superficie emittente.

D'altra parte, la potenza assorbita dall'ambiente a temperatura T_0 è pari a

$$P_{\text{in}} = \epsilon\sigma AT_0^4 \quad (1.15)$$

pertanto la variazione istantanea dell'energia E del corpo si esprime come

$$\frac{dE}{dt} = \epsilon\sigma A(T^4 - T_0^4) \quad (1.16)$$

Esplicitando la variazione di energia in termini della variazione di temperatura dT possiamo ora scrivere, indicando con c il calore specifico e m la massa del corpo

$$dE = cmdT \quad (1.17)$$

ovvero

$$\frac{dE}{dT} = cm \quad (1.18)$$

Ne risulta, facendo uso della regola di derivazione delle funzioni composte

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dT} \frac{dT}{dt} = cm \frac{dT}{dt} \quad (1.19)$$

Combinando la Eq. (1.16) con la Eq. (1.19)

$$\epsilon\sigma A(T^4 - T_0^4) = cm \frac{dT}{dt} \quad (1.20)$$

Facendo uso dei dati numerici del problema, è possibile verificare che $(T^4 - T_0^4) \simeq T^4$ e si scrive quindi

$$\epsilon\sigma AT^4 = cm \frac{dT}{dt} \quad (1.21)$$

Integrando ambo i membri si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon\sigma A}{cm} \int_0^t dt &= \int_{T_{\text{ini}}}^{T_{\text{fin}}} \frac{dT}{T^4} \\ t &= \frac{cm}{3\epsilon\sigma A} \left(\frac{1}{T_{\text{fin}}^3} - \frac{1}{T_{\text{ini}}^3} \right) \end{aligned} \quad (1.22)$$

Come si può osservare, il risultato dipende non solo dalla temperatura ma anche dall'emissività, dalla massa e dall'area emittente del corpo. Osserviamo inoltre che nel determinare il risultato domina il termine in T_0 .

Sfruttando la geometria del corpo, esprimiamo massa e area come

$$\begin{aligned} m &= \frac{4}{3}\pi\rho R^3 \\ A &= 4\pi R^2 \end{aligned} \quad (1.23)$$

perciò

$$t = \frac{c}{9\epsilon\sigma} R\rho \left(\frac{1}{T_{\text{fusion}}^3} - \frac{1}{T_{\text{ini}}^3} \right) = \frac{cR\rho}{\epsilon} \cdot 0.000195 \frac{\text{m}^2 \text{K}}{\text{W}} \quad (1.24)$$

Nel caso di una sferetta di titanio di raggio 1 cm, usando i dati indicati nel testo, ovvero

$$\begin{aligned}\rho &= 4.507 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \\ c &= 520 \frac{\text{J}}{\text{K kg}} \\ \epsilon &= 0.5\end{aligned}\quad (1.25)$$

si trova $t = 9.16 \text{ s}$

Soluzione del Problema 3

Osserviamo anzitutto che la distanza in sé non influisce sulla distribuzione spettrale: pertanto possiamo partire dalla densità spettrale $u_\nu(T)$ e impostare il calcolo sulla potenza emessa per unità di superficie (*emittanza*).

Per procedere al calcolo dell'emittanza nella finestra del visibile, partiamo dalla densità spettrale (legge di Planck)

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (1.26)$$

e calcoliamo la corrispondente radianza spettrale (potenza per unità di area per unità di frequenza)

$$P_\nu(T) = \frac{c}{4} u_\nu(T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (1.27)$$

Nota l'espressione della potenza spettrale possiamo quindi scrivere

$$P_{\text{vis}} = \frac{2\pi h}{c^2} \int_{428 \text{ THz}}^{749 \text{ THz}} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad (1.28)$$

Si procede al calcolo dell'integrale osservando che

$$\int_{428 \text{ THz}}^{749 \text{ THz}} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu = \int_{428 \text{ THz}}^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu - \int_{749 \text{ THz}}^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad (1.29)$$

ed è quindi sufficiente trovare una forma per esprimere

$$\int_{\nu_0}^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad (1.30)$$

È altresì più agevole lavorare con un integrale puramente adimensionale: definita la variabile $x = \frac{h\nu}{k_B T}$ si ha, quindi, per sostituzione

$$\int_{\nu_0}^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu = \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \int_{x_0}^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (1.31)$$

Avvalendosi dello sviluppo in serie

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} \quad (1.32)$$

si può allora scrivere

$$\int_{x_0}^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_{x_0}^{\infty} dx \sum_{n=1}^{\infty} x^3 e^{-nx} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_{x_0}^{\infty} dx x^3 e^{-nx} \quad (1.33)$$

Integrando per parti si ottiene

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{\infty} dx x^3 e^{-nx} &= -\frac{e^{-nx}}{n^4} \left(n^3 x^3 + 3n^2 x^2 + 6nx + 6 \right) \Big|_{x_0}^{\infty} \\ &= \frac{e^{-nx_0}}{n^4} \left(n^3 x_0^3 + 3n^2 x_0^2 + 6nx_0 + 6 \right) \end{aligned} \quad (1.34)$$

Quindi

$$\int_{x_0}^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-nx_0}}{n^4} \left(n^3 x_0^3 + 3n^2 x_0^2 + 6nx_0 + 6 \right) \quad (1.35)$$

A questo punto, osserviamo che se si vuole ottenere l'emittanza totale, è sufficiente porre $x_0 = 0$ e si ha

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^4} = \frac{\pi^4}{15} \quad (1.36)$$

e si riottiene in tal modo la nota legge di Stefan-Boltzmann

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}} &= \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{v^3}{e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1} dv \\ &= \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \frac{\pi^4}{15} = \sigma T^4 \end{aligned} \quad (1.37)$$

Per la potenza emessa nel visibile, invece, si ha

$$\begin{aligned} P_{\text{vis}} &= \frac{2\pi h}{c^2} \int_{428 \text{ THz}}^{749 \text{ THz}} \frac{v^3}{e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1} dv \\ &= \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \int_{3.56}^{6.23} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-3.56n}}{n^4} \left((3.56n)^3 + 3(3.56n)^2 + 6(3.56n) + 6 \right) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-6.23n}}{n^4} \left((6.23n)^3 + 3(6.23n)^2 + 6(6.23n) + 6 \right) \right) \end{aligned} \quad (1.38)$$

Sfruttando la presenza dell'esponenziale, che garantisce una rapida convergenza, tronchiamo entrambi gli sviluppi in serie a $n = 2$ e otteniamo

$$P_{\text{vis}} = \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 (3.171 - 0.7916) = 2.38 \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \quad (1.39)$$

Abbiamo così finalmente

$$\frac{P_{\text{vis}}}{P_{\text{tot}}} = \frac{2.38}{\pi^4/15} = 0.37 \quad (1.40)$$

Soluzione del Problema 4

1. Si sfrutta la legge dello spostamento di Wien

$$T = \frac{b}{\lambda_{\text{max}}} = 6739 \text{ K} \quad (1.41)$$

2. Si può procedere in due modi, entrambi esposti nel seguito.

- La potenza totale emessa dal Sole è data dalla legge di S.B. applicata alla superficie del Sole

$$P = 4\pi R_{\text{Sol}}^2 \sigma T^4 \quad (1.42)$$

La potenza per unità di superficie che giunge sulla Terra è

$$\frac{dP}{dA} = \left(\frac{R_{\text{Sol}}}{R_{1\text{U.A.}}} \right)^2 \sigma T^4 = 136 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \quad (1.43)$$

Facendo uso del procedimento dell'esercizio precedente, possiamo calcolare la potenza areale nel solo spettro visibile

$$\frac{dP_{\text{vis}}}{dA} = 136 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \cdot 0.392 = 53.31 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \quad (1.44)$$

Stimiamo ora l'energia media di un fotone dello spettro visibile, delimitato dalle frequenze $\nu_1 = 428 \text{ THz}$ e $\nu_2 = 749 \text{ THz}$

$$\langle E \rangle = h \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} = 3.90 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1.45)$$

otteniamo quindi il numero di fotoni N per unità di area e di tempo da

$$N = \frac{dP_{\text{vis}}}{dA} \frac{1}{\langle E \rangle} = 1.37 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{s cm}^2} \quad (1.46)$$

- Si considera la radianza spettrale (vedi Eq. (1.27)) nell'intervallo infinitesimo $d\nu$ centrato su ν : la potenza infinitesima dP emessa per unità di area e di angolo solido si scriverà allora come

$$dP_\nu = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad (1.47)$$

D'altronde, scelto un intervallo infinitesimo di $d\nu$, l'energia dE si può scrivere in termini del numero di fotoni dN_ν che possono essere assunti monocromatici con frequenza ν e pertanto

$$dP_\nu = \frac{dE_\nu}{dt} = \frac{dN_\nu}{dt} h\nu \quad (1.48)$$

quindi il numero di fotoni irradiati per unità di tempo, di area emittente e di angolo solido si scrive come

$$\frac{dN_\nu}{dt} = \frac{2\pi}{c^2} \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad (1.49)$$

Poiché l'intera fotosfera solare è la superficie emittente e la sfera centrata sul Sole e di raggio 1U.A. è la superficie collettiva, troviamo rapidamente il numero di fotoni per unità di tempo e di superficie alla distanza 1U.A.

$$N_\nu = \left(\frac{R_{\text{Sol}}}{R_{1\text{U.A.}}} \right)^2 \frac{2\pi}{c^2} \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad (1.50)$$

Resta da integrare tra ν_1 e ν_2 : posto allora l'integrale nella forma adimensionale già vista nell'esercizio precedente

$$N_{\text{vis}} = \left(\frac{R_{\text{Sol}}}{R_{1\text{U.A.}}} \right)^2 \frac{2\pi}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^3 \int_{x_1}^{x_2} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (1.51)$$

Ripetendo quanto fatto nell'esercizio precedente, l'integrale numerico si risolve scomponendo opportunamente il dominio di integrazione e procedendo per parti

$$\int_{x_0}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-nx_0}}{n^3} (n^2 x_0^2 + 2nx_0 + 2) \quad (1.52)$$

Pertanto, utilizzando i dati numerici e troncando lo sviluppo in serie al secondo termine si ottiene

$$\int_{x_1=3.051}^{x_2=5.340} \frac{x^2}{e^x - 1} = 0.8381 - 0.1980 = 0.6401 \quad (1.53)$$

e quindi

$$N_{\text{vis}} = 0.6401 \left(\frac{R_{\text{Sol}}}{R_{1\text{U.A.}}} \right)^2 \frac{2\pi}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^3 = 2.66 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{s cm}^2} \quad (1.54)$$

Il confronto del risultato esatto in Eq. (1.54) con quello approssimato ottenuto in Eq. (1.46) mostra un ragionevole accordo.

Soluzione del Problema 5

Osserviamo che l'energia iniziale E_i dell'atomo corrisponde a quello dello stato eccitato **dopo** l'assorbimento del fotone con $\lambda_1 = 388.9 \text{ nm}$; l'energia finale, invece, corrisponde a quella dello stato eccitato **prima** dell'emissione del fotone nel rosso.

Constatiamo, inoltre, che sia l'emissione sia l'assorbimento dell'atomo di protio avvengono nel visibile, regione dello spettro che è descritta dalla serie di Balmer.

Facendo uso del modello di Bohr, sappiamo che i livelli energetici del protio sono dati da

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.55)$$

e dunque alla transizione da uno stato n a uno stato m è associato lo scambio di un fotone di energia

$$E_{\text{phot}} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.56)$$

Ricavando l'energia del fotone dalla relazione

$$E_{\text{phot}} = h\nu_1 = \frac{hc}{\lambda_1} \quad (1.57)$$

possiamo stabilire un vincolo sugli indici m e n inserendo la Eq. (1.57) nella Eq. (1.56)

$$\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = -\frac{8\epsilon_0^2 h^3 c}{\lambda_1 m e^4} \quad (1.58)$$

Ora, poiché come osservato, l'assorbimento deve essere descritto dalla serie di Balmer, si avrà chiaramente $n = 2$, e si avrà quindi

$$\frac{1}{m^2} = -\frac{8\epsilon_0^2 h^3 c}{\lambda_1 m e^4} + \frac{1}{4} = 0.01228 \quad (1.59)$$

da cui si ricava $m = 9$.

Indichiamo ora con n' e m' , rispettivamente, lo stato iniziale e finale per l'emissione: trattandosi di una linea della serie di Balmer, avremo $m' = 2$. Resta da determinare un valore di n' per cui λ_2 cada nel rosso. Rifacendo uso della Eq. (1.58) scriviamo allora

$$\lambda_2 = -\frac{8\epsilon_0^2 h^3 c}{m e^4} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n'^2} \right)^{-1} \quad (1.60)$$

Se si pone $n' = 3$ si ottiene una lunghezza d'onda di 656 nm (accettabile, perché nel rosso), mentre già con $n' = 4$ si trova una lunghezza d'onda 486 nm, decisamente nella zona del blu. Pertanto lo stato di interesse risulta $n' = 3$.

Possiamo quindi finalmente calcolare l'energia dissipata nell'urto come

$$E_{\text{urto}} = E_f - E_i = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{m^2} \right) = 1.34 \text{ eV} \quad (1.61)$$

Soluzione del Problema 6

Il catione He_4^+ è un atomo idrogenoide con carica nucleare $Z = 2$ e massa ridotta μ pari a

$$\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{4m_n} \right)^{-1} = 0.9999 m_e \quad (1.62)$$

Assumendo con ottima approssimazione $\mu = m_e$ possiamo quindi scrivere l'energia del suo n -esimo livello elettronico come

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.63)$$

Poiché la ionizzazione corrisponde allo stato in cui n tende all'infinito, ovvero allo zero dell'energia, la quantità minima di energia da fornire per la completa ionizzazione corrisponde, in modulo, a quella dello stato $n = 1$, cioè

$$E = \frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 54.4 \text{ eV} \quad (1.64)$$

che corrisponde ad una lunghezza d'onda

$$\lambda = \frac{hc}{E} = 22.8 \text{ nm} \quad (1.65)$$

La radiazione si trova quindi in quella regione dello spettro che è nota come *ultravioletto estremo*, prossima al limite inferiore dei raggi X.

Soluzione del Problema 7

Convertiamo anzitutto l'energia data in elettronvolt e riferita a ciascuna molecola di glucosio

$$2870 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \frac{2.870 \cdot 10^6 \text{ J}}{6.022 \cdot 10^{23}} \frac{\text{eV}}{1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 29.7 \text{ eV} \quad (1.66)$$

Un singolo fotone di tale energia ricadrebbe nell'ultravioletto estremo.

Per rispondere alla seconda domanda, calcoliamo la quantità di energia totale liberata dall'ossidazione. La massa molare del glucosio corrisponde, come si evince dalla formula bruta, a $180.16 \text{ g mol}^{-1}$: pertanto

$$E = \frac{10^4 \text{ g}}{180.16 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 2.870 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1} = 1.593 \cdot 10^8 \text{ J} \quad (1.67)$$

Dopo aver verificato che la grafite ha calore specifico di $c = 720 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ si può calcolare l'incremento di temperatura risultante per la massa $m = 1 \text{ kg}$

$$\Delta T = \frac{E}{cm} = \frac{1.593 \cdot 10^8 \text{ J}}{1.0 \text{ kg} \cdot 7.2 \cdot 10^2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 2.2 \cdot 10^5 \text{ K} \quad (1.68)$$

Quale che sia la temperatura iniziale, è chiaro che alla fine del processo non sarà più presente un chilogrammo di grafite, ma una nuvola di carbonio incandescente. Nella

realtà, pur isolando completamente la grafite da qualsiasi influenza esterna, non le si potrà impedire di perdere comunque calore mediante radiazione, un processo che diventa straordinariamente efficiente al crescere della temperatura.

Ciò precisato, il massimo di emissione per tale temperatura risulta, secondo la legge di Wien, pari a

$$\lambda = \frac{b}{T} = 13.17 \text{ nm} \quad (1.69)$$

Soluzione del Problema 8

Il sistema può essere trattato come un atomo idrogenoide e vale pertanto il modello di Bohr con carica centrale $Z = 1$ e massa ridotta m

$$m = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{\mu^+}} \right)^{-1} = \left(1 + \frac{1}{207} \right)^{-1} m_e = 0.9952 m_e \quad (1.70)$$

L'energia dell' n -esimo livello elettronico si scrive come

$$E_n = -\frac{0.9952 m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{13.53 \text{ eV}}{n^2} \quad (1.71)$$

da cui risulta chiaramente che l'energia di ionizzazione è pari a 13.53 eV.

Calcoliamo ora il potenziale elettrostatico al quale è sottoposto l'elettrone: nel modello di Bohr l'elettrone si colloca su un'orbita circolare stazionaria con raggio R_n pari a

$$R_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} n^2 = (0.531 \cdot 10^{-10} \text{ m}) n^2 \quad (1.72)$$

pertanto in ogni punto è sottoposto al potenziale coulombiano prodotto dall'antimuone

$$V(R_n) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R_n} = \frac{m e^3}{4\epsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{27.0 \text{ V}}{n^2} \quad (1.73)$$

Il potenziale elettrostatico nello stato fondamentale vale dunque 27 V. Il corrispondente campo elettrostatico vale invece

$$E(R_1) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R_1^2} = \frac{27 \text{ V}}{0.531 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 5.08 \cdot 10^{11} \frac{\text{V}}{\text{m}} \quad (1.74)$$

Soluzione del Problema 9

Verifichiamo preliminarmente se i fotoni incidenti hanno energia sufficiente per provocare l'emissione di elettroni. Alla lunghezza d'onda $\lambda = 385.5 \text{ nm}$ il fotone ha energia

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 3.216 \text{ eV} \quad (1.75)$$

che supera il lavoro di estrazione $W = 2.7 \text{ eV}$. Dalla relazione di Einstein abbiamo quindi che l'energia cinetica T per ciascun elettrone fotoemesso è

$$T = E - W = 0.5 \text{ eV} \quad (1.76)$$

Alla luce del risultato in Eq. (1.76), osserviamo quindi che la tensione alla quale gli elettroni sono accelerati è sufficiente da garantirci di essere in regime di saturazione: pertanto la corrente non è influenzata dalla tensione ma è dettata dal tasso di produzione di fotoelettroni (quindi un aumento della tensione del 10% non modifica il risultato).

Assumendo un'efficienza di estrazione pari a 1, il numero di elettroni fotoemessi per unità di tempo e di area sarà chiaramente pari al numero di fotoni che giungono sulla lamina per unità di tempo e di superficie.

Calcoliamo quindi che la lampada da 100 W emette istantaneamente un numero di fotoni pari a

$$\frac{dN}{dt} = \frac{P}{E} = \frac{100 \text{ W}}{3.216 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J})} = 1.94 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-1} \quad (1.77)$$

Emessi isotropicamente, i fotoni si distribuiscono su fronti d'onda sferici, sicché alla distanza di 3.5 cm si ha il seguente numero di fotoni per unità di superficie

$$\frac{dN}{dAdt} = \frac{1.94 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-1}}{4\pi \cdot (3.5 \text{ cm})^2} = 1.26 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad (1.78)$$

Perciò la lastra, di area 1 cm^2 , complessivamente, assorbirà $1.26 \cdot 10^{18}$ fotoni al secondo: è facile infatti verificare che l'angolo sotteso dalla lastra è sufficientemente piccolo ($\tan^{-1}(0.14)$) da poter trascurare le correzioni angolari.

Coincidendo tale quantità con il numero di elettroni fotoestratti, la corrente si scriverà quindi come

$$i = \frac{dq}{dt} = e \frac{dN}{dt} = 200 \text{ mA} \quad (1.79)$$

Soluzione del Problema 10

Calcoliamo l'energia di ciascun fotone incidente

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 2.755 \text{ eV} \quad (1.80)$$

dalla relazione di Einstein abbiamo quindi

$$T = E - W = 0.46 \text{ eV} \quad (1.81)$$

da cui è immediato ricavare che il potenziale di arresto è di 0.46 V

Soluzione del Problema 11

Il modello di Bohr ci fornisce l'energia del fotone emesso dal protio

$$E_{\text{phot}} = E_2 - E_1 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{4} - 1 \right) = 10.2 \text{ eV} \quad (1.82)$$

la relazione di Einstein l'energia cinetica

$$T = E - W = 8.1 \text{ eV} \quad (1.83)$$

Paragonata all'energia a riposo dell'elettrone (0.511 MeV), l'energia cinetica è sufficientemente piccola da poter utilizzare la relazione classica che la lega alla velocità. Si ha quindi

$$v = \sqrt{\frac{2T}{m}} = 1.7 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (1.84)$$

Soluzione del Problema 12

Osserviamo che a seguito della fotodissociazione di O_3 otteniamo i prodotti $\text{O}_2 + \text{O}$ ovvero una molecola di ossigeno molecolare e un radicale libero.

Per la conservazione dell'energia meccanica possiamo scrivere

$$-E_{\text{bind}} + hv = T_{\text{O}_2} + T_{\text{O}} \quad (1.85)$$

mentre la legge di conservazione della quantità di moto permette di scrivere

$$\frac{hv}{c} = p_{\text{O}_2} + p_{\text{O}} \quad (1.86)$$

Risulta che la quantità di moto del fotone è pari a $2.65 \cdot 10^{-27} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$: considerando che la massa di un atomo di ossigeno è $2.6 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ è chiaro che le velocità finali dei prodotti sono del tutto trascurabili e si può quindi stimare

$$-E_{\text{bind}} + hv \simeq 0 \quad (1.87)$$

quindi $E_{\text{bind}} \simeq 4.9 \text{ eV} \simeq 473 \text{ kJ mol}^{-1}$

Soluzione del Problema 13

Poiché si tratta di alloggiare due elettroni su dei livelli energetici, un vincolo deve essere strettamente osservato: la funzione d'onda complessiva che descrive lo stato del sistema deve essere totalmente antisimmetrica.

Poiché la funzione d'onda complessiva può essere scritta come prodotto di una parte spaziale per una parte puramente spinoriale, è certamente possibile avere una parte spaziale simmetrica, a patto che la parte spinoriale sia totalmente antisimmetrica.

Nel caso di due elettroni si ha che

- ad una **parte spaziale simmetrica** corrisponde uno stato di spin di **singoletto** ($S = 0$);
- ad una **parte spaziale antisimmetrica** corrisponde uno stato di spin di **tripletto** ($S = 1$).

Le autofunzioni della buca di potenziale monodimensionale di larghezza a , a pareti infinite, sono

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \begin{cases} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & n = 2, 4, 6, 8, \dots \\ \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & n = 1, 3, 5, 7, \dots \end{cases} \quad (1.88)$$

e l'energia è pari a

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (1.89)$$

Pertanto, si distinguono due casi.

Se si ipotizza che lo stato fondamentale abbia configurazione di singoletto, allora si può scrivere la parte spaziale come una combinazione lineare totalmente simmetrica, ovvero

$$\psi_{12} = \phi_1(x_1)\phi_1(x_2) + \phi_1(x_2)\phi_1(x_1) = \frac{2}{a} \cos\left(\frac{\pi}{a}x_1\right) \cos\left(\frac{\pi}{a}x_2\right) \quad (1.90)$$

e l'energia dello stato fondamentale è semplicemente $2E_1$.

Se, invece, si ipotizza una configurazione di tripletto, si osserva che lo stato con più bassa energia che si può costruire è

$$\begin{aligned} \psi_{12} &= (\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_2(x_2)\phi_1(x_1)) \\ &= \frac{2}{a} \left[\cos\left(\frac{\pi}{a}x_1\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a}x_2\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{a}x_1\right) \cos\left(\frac{\pi}{a}x_2\right) \right] \end{aligned} \quad (1.91)$$

che ha un'energia pari a $5E_1$.

Il risultato è interessante perché questa "risalita" dello stato fondamentale ha un'origine puramente *geometrica*: infatti, l'hamiltoniano che è stato utilizzato per derivare le autofunzioni non conteneva alcun termine energetico che fosse funzione dello spin!

Soluzione del Problema 14

Il valore di aspettazione della distanza, nel caso monodimensionale, si può esprimere sfruttando la relazione

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle - 2\langle x_1 x_2 \rangle \quad (1.92)$$

Scrivendo la funzione d'onda antisimmetrica delle due particelle come una combinazione lineare di due stati α, β ortonormali

$$\psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2) - \psi_\beta(x_1)\psi_\alpha(x_2)) \quad (1.93)$$

si procede al calcolo dei tre termini. Nel caso di $\langle x_1^2 \rangle$ si ha

$$\begin{aligned} \langle \psi_{12} | x_1^2 | \psi_{12} \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left\{ \left(\psi_\alpha^*(x_1)\psi_\beta^*(x_2) - \psi_\beta^*(x_1)\psi_\alpha^*(x_2) \right) x_1^2 \times \right. \\ &\quad \left. \left(\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2) - \psi_\beta(x_1)\psi_\alpha(x_2) \right) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left\{ |\psi_\alpha(x_1)|^2 |\psi_\beta(x_2)|^2 x_1^2 + |\psi_\beta(x_1)|^2 |\psi_\alpha(x_2)|^2 x_1^2 \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left(\int dx_1 |\psi_\alpha(x_1)|^2 x_1^2 + \int dx_1 |\psi_\beta(x_1)|^2 x_1^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} \langle x^2 \rangle_\alpha + \frac{1}{2} \langle x^2 \rangle_\beta \end{aligned} \quad (1.94)$$

dove, a causa dell'ortonormalità, tutti i termini con segno negativo sono risultati nulli ed è stato possibile, grazie alla normalizzazione, svolgere l'integrale in x_2 .

Allo stesso modo, per $\langle x_2^2 \rangle$ si ha

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{12} | x_2^2 | \psi_{12} \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left\{ \left(\psi_\alpha^*(x_1) \psi_\beta^*(x_2) - \psi_\beta^*(x_1) \psi_\alpha^*(x_2) \right) x_2^2 \times \right. \\
 &\quad \left. \left(\psi_\alpha(x_1) \psi_\beta(x_2) - \psi_\beta(x_1) \psi_\alpha(x_2) \right) \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left\{ |\psi_\alpha(x_1)|^2 |\psi_\beta(x_2)|^2 x_2^2 + |\psi_\beta(x_1)|^2 |\psi_\alpha(x_2)|^2 x_2^2 \right\} \quad (1.95) \\
 &= \frac{1}{2} \left(\int dx_2 |\psi_\alpha(x_2)|^2 x_2^2 + \int dx_2 |\psi_\beta(x_2)|^2 x_2^2 \right) \\
 &= \frac{1}{2} \langle x^2 \rangle_\alpha + \frac{1}{2} \langle x^2 \rangle_\beta
 \end{aligned}$$

avendo stavolta svolto l'integrale in x_1 .

L'ultimo termine da valutare è ora $\langle x_1 x_2 \rangle$

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{12} | x_1 x_2 | \psi_{12} \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left\{ \left(\psi_\alpha^*(x_1) \psi_\beta^*(x_2) - \psi_\beta^*(x_1) \psi_\alpha^*(x_2) \right) x_1 x_2 \times \right. \\
 &\quad \left. \left(\psi_\alpha(x_1) \psi_\beta(x_2) - \psi_\beta(x_1) \psi_\alpha(x_2) \right) \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left\{ |\psi_\alpha(x_1)|^2 |\psi_\beta(x_2)|^2 x_1 x_2 + |\psi_\beta(x_1)|^2 |\psi_\alpha(x_2)|^2 x_1 x_2 \right\} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left\{ \psi_\alpha^*(x_1) x_1 \psi_\beta(x_1) \psi_\beta^*(x_2) x_2 \psi_\alpha(x_2) + \right. \\
 &\quad \left. \psi_\beta^*(x_1) x_1 \psi_\alpha(x_1) \psi_\alpha^*(x_2) x_2 \psi_\beta(x_2) \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \left(\langle x \rangle_\alpha \langle x \rangle_\beta + \langle x \rangle_\alpha \langle x \rangle_\beta - \langle x \rangle_{\alpha\beta} \langle x \rangle_{\beta\alpha} - \langle x \rangle_{\beta\alpha} \langle x \rangle_{\alpha\beta} \right) \quad (1.96)
 \end{aligned}$$

dove, avendo indicato con il termine $\langle x \rangle_{\alpha\beta}$ l'integrale

$$\int dx \psi_\alpha^*(x) x \psi_\beta(x) \quad (1.97)$$

si deduce che $\langle x \rangle_{\beta\alpha}$ è il suo complesso coniugato. Pertanto

$$\langle \psi_{12} | x_1 x_2 | \psi_{12} \rangle = \langle x \rangle_\alpha \langle x \rangle_\beta - |\langle x \rangle_{\alpha\beta}|^2 \quad (1.98)$$

Quindi il valore di aspettazione della distanza è

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_\alpha + \langle x^2 \rangle_\beta - 2 \langle x \rangle_\alpha \langle x \rangle_\beta + 2 |\langle x \rangle_{\alpha\beta}|^2 \quad (1.99)$$

Nel caso classico, ovvero con particelle distinguibili, la funzione d'onda da valutare si sarebbe potuta scrivere come

$$\psi_{12}^{\text{class}} = \psi_\alpha(x_1) \psi_\beta(x_2) \quad (1.100)$$

ed è immediato verificare che in tal caso si ottiene

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle^{\text{class}} = \langle x^2 \rangle_\alpha + \langle x^2 \rangle_\beta - 2 \langle x \rangle_\alpha \langle x \rangle_\beta \quad (1.101)$$

Si osserva che se le due particelle sono descritte da una funzione d'onda antisimmetrica, il valore di aspettazione della distanza è maggiore di un ammontare pari a $2 |\langle x \rangle_{\alpha\beta}|^2$

Soluzione del Problema 15

L'ipotesi di de Broglie, o ipotesi delle onde materiali, postula l'esistenza di una natura ondulatoria per ogni particella dotata di quantità di moto. Quantitativamente, la lunghezza d'onda λ associata ad una particella con quantità di moto di modulo p è data da

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.102)$$

dove h è la costante di Planck ($6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$).

È opportuno notare che la quantità di moto, sebbene usualmente sia espressa in termini classici, ovvero $p = mv$, può essere altresì espresso in termini relativistici, ovvero

$$p = \frac{1}{c} \sqrt{E^2 - (mc^2)^2} \quad (1.103)$$

espressione che permette di definire la lunghezza d'onda di de Broglie associata ad una particella in regime relativistico.

L'ipotesi permette, tra l'altro, di dare conto del fenomeno della diffrazione degli elettroni (osservato nell'esperimento condotto da C.J. Davisson e L.H. Germer nel 1927) e dei neutroni (osservato da Chadwick nel 1936).

Si può osservare che la formula in Eq. (1.102) cade in difetto per $p = 0$, condizione che è tuttavia proibita dal principio di indeterminazione di Heisenberg, che prescrive l'esistenza di un'intrinseca incertezza della quantità di moto nella forma

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.104)$$

Soluzione del Problema 16

Utilizzando la Eq. (1.102) si trova che

1. un'automobile di massa pari a 1000 kg, che viaggia in linea retta a velocità di 50 km h^{-1} (che corrispondono a 13.89 m s^{-1}) è chiaramente in regime classico e ha una lunghezza d'onda di de Broglie associata di

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}}{10^3 \text{ kg} \cdot 13,89 \text{ m s}^{-1}} = 4.77 \cdot 10^{-38} \text{ m} \quad (1.105)$$

2. per un elettrone nel vuoto, accelerato da una differenza di potenziale elettrostatico pari a 10^4 V , occorre preliminarmente verificare se si è in regime relativistico. Poiché l'energia cinetica T dell'elettrone è pari a 10^4 eV e la massa a riposo dell'elettrone è di $0.511/c^2 \text{ MeV}$, è lecito utilizzare l'espressione classica della quantità di moto. Dopo aver convertito 10^4 eV in Joule

$$10^4 \text{ eV} = 10^4 \text{ eV} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}} = 1.602 \cdot 10^{-15} \text{ J} \quad (1.106)$$

si può scrivere, considerato che $T = \frac{p^2}{2m}$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mT}} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}}{\sqrt{2 \cdot (9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}) \cdot (1.602 \cdot 10^{-15} \text{ J})}} = 1.23 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (1.107)$$

Ora, mentre la lunghezza d'onda di de Broglie dell'elettrone è paragonabile al raggio di Bohr ($0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$), la lunghezza d'onda associata all'automobile è invece svariati ordini di grandezza più piccola e sostanzialmente non misurabile. Per questo motivo non è possibile riscontrare dall'osservazione del moto di un'automobile alcun effetto quantistico.

Soluzione del Problema 17

Per calcolare l'energia associata ad una data lunghezza d'onda, si utilizza l'espressione

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.986 \cdot 10^{-25} \text{ J m}}{\lambda} = \frac{1.239 \cdot 10^{-6} \text{ eV m}}{\lambda} \quad (1.108)$$

si trova così che

- per i raggi gamma, $\lambda = 10^{-12} \text{ m}$, si hanno energie dell'ordine di 1.2 MeV;
- per i raggi X, $\lambda = 10^{-10} \text{ m}$, si hanno energie dell'ordine di 12 keV;
- per i raggi ultravioletti, $\lambda = 10^{-8} \text{ m}$, si hanno energie dell'ordine di 120 eV;
- per la luce visibile, $\lambda = 10^{-6} \text{ m}$, si hanno energie dell'ordine di 1.2 eV;
- per i raggi infrarossi, $\lambda = 10^{-4} \text{ m}$, si hanno energie dell'ordine di 12 meV;
- per le microonde, $\lambda = 10^{-2} \text{ m}$, si hanno energie dell'ordine di 0.12 meV.

Soluzione del Problema 18

Se si risolve l'equazione di Schrödinger non dipendente dal tempo per una particella libera ($V = 0$) che si muove solo sull'asse x si ha

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi(x) \quad (1.109)$$

che ha soluzione

$$\Psi(x) = c_1 e^{-ikx} + c_2 e^{+ikx} \quad (1.110)$$

dove $c_{1,2}$ sono dei coefficienti complessi e il numero d'onda k resta fissato da

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (1.111)$$

Se si calcola il modulo quadro della funzione d'onda trovata, denotate $\delta_{1,2}$ le fasi dei $c_{1,2}$

$$\begin{aligned} |\Psi(x)|^2 &= (c_1^* e^{+ikx} + c_2^* e^{-ikx})(c_1 e^{-ikx} + c_2 e^{+ikx}) \\ &= |c_1|^2 + c_1^* c_2 e^{2ikx} + c_1 c_2^* e^{-2ikx} + |c_2|^2 \\ &= |c_1|^2 + 2|c_1 c_2| \cos(2kx - \delta_1 + \delta_2) + |c_2|^2 \end{aligned} \quad (1.112)$$

è immediato riscontrare che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx \quad (1.113)$$

diverge: la funzione d'onda non è quindi normalizzabile.

Questo non sorprende perché una particella che possa essere scritta come un fronte d'onda piano ha una quantità di moto che è completamente fissata dalla Eq. (1.111) che vale

$$p = \hbar k \quad (1.114)$$

e pertanto, al fine di soddisfare il principio di indeterminazione, l'onda è totalmente delocalizzata.

Soluzione del Problema 19

Si formalizza, anzitutto, il concetto di buca di potenziale tridimensionale a pareti infinite. Se $L_{x,y,z}$ sono i tre spigoli della buca, che si suppone centrata sull'origine di un sistema di riferimento cartesiano ortogonale, si potrà scrivere

$$V_i = \begin{cases} 0 & -L_i/2 < i < +L_i/2 \\ \infty & -L_i/2 \geq i \text{ e } i \geq +L_i/2 \end{cases} \quad (1.115)$$

dove l'indice i può assumere i valori x, y, z .

Poiché si è interessati agli autovalori del sistema, si può risolvere l'equazione di Schrödinger stazionaria che, nella regione permessa, assume la forma

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(x) \quad (1.116)$$

Per separazione delle variabili si può scomporre $\Psi(x, y, z)$ in tre fattori

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (1.117)$$

dando luogo a tre equazioni differenziali in una sola variabile

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} &= -\frac{2mE_x}{\hbar^2} X(x) \\ \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} &= -\frac{2mE_y}{\hbar^2} Y(y) \\ \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} &= -\frac{2mE_z}{\hbar^2} Z(z) \end{aligned} \quad (1.118)$$

dove i tre autovalori sono legati dalla relazione $E = E_x + E_y + E_z$.

Le tre soluzioni delle Eq. (1.118) si possono scrivere come

$$\begin{aligned} X(x) &= a_1 \sin(k_x x) + a_2 \cos(k_x x) \\ Y(y) &= b_1 \sin(k_y y) + b_2 \cos(k_y y) \\ Z(z) &= c_1 \sin(k_z z) + c_2 \cos(k_z z) \end{aligned} \quad (1.119)$$

con le condizioni al contorno

$$\begin{aligned} X\left(-\frac{L_x}{2}\right) &= 0 \quad ; \quad X\left(\frac{L_x}{2}\right) = 0 \\ Y\left(-\frac{L_y}{2}\right) &= 0 \quad ; \quad Y\left(\frac{L_y}{2}\right) = 0 \\ Z\left(-\frac{L_z}{2}\right) &= 0 \quad ; \quad Z\left(\frac{L_z}{2}\right) = 0 \end{aligned} \quad (1.120)$$

Concentrandosi come caso di studio su $X(x)$, dall'imporre le condizioni al contorno si ottiene la coppia di equazioni

$$\begin{aligned} -a_1 \sin\left(k_x \frac{L_x}{2}\right) + a_2 \cos\left(k_x \frac{L_x}{2}\right) &= 0 \\ a_1 \sin\left(k_x \frac{L_x}{2}\right) + a_2 \cos\left(k_x \frac{L_x}{2}\right) &= 0 \end{aligned} \quad (1.121)$$

che sommate membro a membro danno

$$2 a_2 \cos\left(k_x \frac{L_x}{2}\right) = 0 \quad (1.122)$$

Si danno allora due casi:

1. : $a_2 = 0$

É allora necessario assumere $a_1 \neq 0$ e ricavare che

$$a_1 \sin\left(k_x \frac{L_x}{2}\right) = 0 \quad \rightarrow \quad k_x = \frac{\pi}{L_x} (2m) \quad (1.123)$$

2. : $a_2 \neq 0$.

Si deve allora verificare

$$\cos\left(k_x \frac{L_x}{2}\right) = 0 \quad \rightarrow \quad k_x = \frac{\pi}{L_x} (2m + 1) \quad (1.124)$$

e per sostituzione nelle Eq. (1.121) si ricava che deve aversi $a_1 = 0$.

Si vede, quindi, che per multipli **pari** di π/L_x la funzione d'onda è dispari, per multipli **dispari** di π/L_x la funzione d'onda è pari. Si osserva inoltre che il valore minimo di k_x ammissibile è π/L_x .

Estendendo il ragionamento anche a $Y(y)$ e $Z(z)$ si ricava lo spettro (discreto) dell'energia

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (1.125)$$

Se i tre spigoli della buca L_x , L_y e L_z sono incommensurabili, cioè se non possono essere scritti come rapporti tra interi, non esiste alcuna degenerazione e ad ogni valore di energia (*livello di energia*) corrisponde una e una sola tripletta (n_x, n_y, n_z) (*stato quantico*).

La degenerazione si manifesta massimamente quando la buca raggiunge l'apice della simmetria per un parallelepipedo, ossia è cubica.

In tal caso, l'espressione in Eq. (1.125) si specializza in

$$E^{\text{cubo}}(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.126)$$

avendo indicato con V il volume totale della buca.

Si ha allora che mentre il livello di energia più basso è non degenero, poiché corrisponde all'unico stato quantico (1,1,1), il secondo livello energetico è tre volte degenero poiché può corrispondere a tre stati quantici, cioè (2,1,1) (1,2,1) (1,1,2).

Soluzione del Problema 20

Lo spin rappresenta il momento angolare intrinseco dell'elettrone che può assumere i due valori $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$.

Il momento di dipolo magnetico di spin \mathbf{M}_s è direttamente proporzionale allo spin secondo la legge

$$\mathbf{M}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \quad (1.127)$$

dove μ_B è il magnetone di Bohr

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (1.128)$$

mentre g_s è il *fattore-g di spin* che è pari, sostanzialmente, a 2 nel caso dell'elettrone.

Soluzione del Problema 21

Enunciato 1: la funzione d'onda di un sistema di N fermioni identici è totalmente antisimmetrica sotto l'azione dell'operatore di scambio $\hat{P}_{\mu\nu}$.

Enunciato 2: fermioni identici non possono simultaneamente condividere il medesimo stato quantico.

I due enunciati sono equivalenti poiché se si assume che la funzione d'onda è totalmente antisimmetrica, imponendo a due fermioni lo stesso stato quantico si ottiene una funzione d'onda nulla, priva quindi di significato fisico.

D'altra parte, se si costruisce una funzione d'onda per particelle identiche, la non distinguibilità impone che l'autovalore nell'equazione

$$\hat{P}_{\mu\nu} \Psi = \lambda \Psi \quad (1.129)$$

possa assumere solo i valori ± 1 . L'ulteriore richiesta di non condivisione simultanea degli stessi numeri quantici restringe la rosa di valori ammissibili a $\lambda = -1$, dando così una funzione d'onda totalmente antisimmetrica.

Soluzione del Problema 22

1. La prima riga di Balmer per l'idrogeno viene emessa a seguito di una transizione tra lo stato quantico iniziale $n = 3$ e lo stato quantico finale $n = 2$.

2. Applicando il modello di Bohr, si ricava che il fotone emesso ha energia

$$E = 13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \quad (1.130)$$

Il catione He^+ è isoelettronico all'idrogeno e si può, pertanto, anche ad esso applicare il modello di Bohr tenendo conto che la carica nucleare è pari a $Z = 2$. Adottiamo in prima istanza l'approssimazione di massa nucleare infinita.

L'energia del fotone emesso nella transizione $m \rightarrow n$ si scrive allora come

$$E = 13.6 \text{ eV} \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = 54.4 \text{ eV} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.131)$$

Si possono a questo punto ricavare i valori di n, m

$$\begin{aligned} 54.4 \text{ eV} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) &= 13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \\ 4 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) &= \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \end{aligned} \quad (1.132)$$

da cui si ottiene $n = 4$ e $m = 6$.

In approssimazione di massa nucleare infinita, le due energie di emissione sono rigorosamente uguali: questa, d'altronde, è la condizione matematica che è stata imposta per determinare n, m .

Rilasciando l'approssimazione di massa nucleare infinita, dall'uso della formula generale

$$E = \frac{\mu e^4 Z^2}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.133)$$

si ottengono le seguenti energie di emissione per l'idrogeno e il catione elio, rispettivamente

$$\begin{aligned} E_{\text{H}} &= 13.605693 \text{ eV} \cdot 0.99945568 \cdot \frac{5}{36} = 1.888651 \text{ eV} \\ E_{\text{He}^+} &= 13.605693 \text{ eV} \cdot 4 \cdot 0.99986296 \cdot \frac{5}{144} = 1.889421 \text{ eV} \end{aligned} \quad (1.134)$$

Si ricava uno scostamento dello 0.4‰ che rende possibile in linea di principio stabilire la specie atomica emittente.

Soluzione del Problema 23

1. Sia r_n il raggio della n -esima orbita stazionaria e si ponga per rendere la trattazione più concisa $a = Ze^2/4\pi\epsilon_0$. L'energia cinetica E_{cin} e l'energia potenziale E_{pot} dell'elettrone si scrivono come segue

$$E_{\text{cin}} = \frac{a}{2r_n} \quad E_{\text{pot}} = -\frac{a}{r_n} \quad (1.135)$$

Quindi, le due energie non sono mai uguali in alcuna orbita stazionaria.

2. L'energia E_n dello stato legato di orbita r_n si scrive come

$$E_n = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} = -\frac{a}{2r_n} \quad (1.136)$$

e risulta inferiore a quella dello stato non legato. La differenza di energia viene rilasciata tramite l'emissione di un fotone di energia pari a $a/2r_n$.

3. Infine, il rapporto $E_{\text{pot}}/E_{\text{cin}}$ risulta indipendente dall'orbita stazionaria prescelta in quanto

$$\frac{E_{\text{pot}}}{E_{\text{cin}}} = \frac{-a/r_n}{+a/2r_n} = -2 \quad (1.137)$$

Soluzione del Problema 24

1. Poiché la sorgente è monocromatica, i fotoni hanno tutti la medesima energia. Inoltre, poiché lo ione He_4^+ corrisponde al caso di un atomo idrogenoide, l'energia di ciascun fotone emesso si ricava mediante il modello di Bohr (con $Z = 2$), essendo noti i numeri quantici della transizione. Dunque, l'energia ϵ di ciascun fotone è pari a

$$\epsilon = \left(\frac{54.4}{1^2} - \frac{54.4}{2^2} \right) \text{ eV} = 40.8 \text{ eV} \quad (1.138)$$

2. Poiché l'emissione è isotropa, l'energia che fluisce per unità di tempo e per unità di area alla distanza r dalla sorgente, ovvero la quantità $dE/(dA \cdot dt)$ è data da

$$\frac{dE}{(dA \cdot dt)} = \frac{P}{4\pi r^2} = \frac{100 \text{ W}}{4\pi \cdot 100 \text{ m}^2} = \frac{1}{4\pi} \text{ W m}^{-2} \quad (1.139)$$

Per la radiazione elettromagnetica si può scrivere $dE = dN \cdot \epsilon$, dove dN è il numero totale di fotoni emessi dalla sorgente. Quindi, sull'elemento di area normale alla direzione di propagazione e con estensione $dA = 1 \text{ cm}^2$ giunge, nell'unità di tempo, un numero di fotoni pari a

$$\frac{dN}{dt} = \frac{(4\pi)^{-1} \text{ W m}^{-2}}{40.8 \text{ eV}} \cdot 1 \text{ cm}^2 = \frac{(4\pi)^{-1}}{1.60 \cdot 10^{-19} \cdot 40.8} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 4.97 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (1.140)$$

3. La transizione è di dipolo elettrico tra gli stati $2p \rightarrow 1s$. Lo studente attento nota che potrebbe anche aversi il caso, non di dipolo elettrico, $2s \rightarrow 1s$ ma esso è fisicamente trascurabile dal momento che il canale di decadimento per dipolo elettrico è largamente favorito.

Soluzione del Problema 25

1. In analogia con quanto visto per l'elettrone, il momento di dipolo magnetico intrinseco per un nucleone, \mathbf{M}_n , si può scrivere come

$$\mathbf{M}_n = -g_s \frac{\mu_N}{\hbar} \mathbf{S} \quad (1.141)$$

dove μ_N è il magnetone nucleare, che ha la stessa forma del magnetone di Bohr ma contiene la massa del protone m_p

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad (1.142)$$

mentre g_s^N assume i valori di 5.56 per il protone e -3.83 per il neutrone.

Emerge immediatamente che il rapporto tra il momento di dipolo magnetico intrinseco di un nucleone e quello di un elettrone vale

$$\frac{|\mathbf{M}_n|}{|\mathbf{M}_e|} = \frac{g_s^N m_e}{g_s m_p} \sim 10^{-3} \quad (1.143)$$

2. Si stima dapprima l'energia del momento di dipolo magnetico intrinseco immerso in un campo di induzione magnetica come

$$\langle E \rangle = \langle \mathbf{M}_n \cdot \mathbf{B} \rangle = \pm \frac{1}{2} g_s^N \mu_N B_z \quad (1.144)$$

in una transizione di *spin flip* si avrà quindi

$$\Delta E = g_s^N \mu_N B_z \quad (1.145)$$

Anche in assenza di campo esterno all'atomo, il nucleone subisce il campo di induzione magnetica generato dalla presenza dell'elettrone.

Adottando un modello semiclassico in cui l'elettrone ruota a velocità v attorno al nucleo, calcoliamo il valore di tale campo assimilandolo a quello prodotto al centro di una spirale raggio pari al raggio di Bohr a_0 e percorsa da una corrente

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi a_0} \quad (1.146)$$

Nello stato fondamentale si ha $l = mva_0 = \hbar$: pertanto

$$i = \frac{e\hbar}{2m\pi a_0^2} \quad (1.147)$$

Inserendo il valore dell'intensità di corrente nell'espressione che fornisce il valore del campo B al centro di una spirale circolare si ottiene

$$B = \frac{\mu_0 i}{2R} = \frac{e\mu_0 \hbar}{4m\pi a_0^3} = 12.5 \text{ T} \quad (1.148)$$

da cui

$$\Delta E = g_s^N \mu_N B_z = \begin{cases} 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ eV} & \text{protone} \\ -1.5 \cdot 10^{-6} \text{ eV} & \text{neutrone} \end{cases} \quad (1.149)$$

da cui, sfruttando il risultato già ottenuto precedentemente,

$$\lambda = \frac{hc}{E} \simeq \frac{1.239 \cdot 10^{-6} \text{ eV m}}{10^{-6} \text{ eV}} = 1.2 \text{ m} \quad (1.150)$$

che corrisponde alla banda VHF delle onde radio (*onde ultracorte*).

3. Poiché è noto che il campo prodotto da un dipolo è proporzionale all'entità del dipolo che lo produce e decade con la distanza secondo la legge di potenza r^{-3} , una stima dell'energia di interazione dipolo-dipolo è data da

$$\langle \epsilon \rangle \propto \frac{M_s M_n}{r^3} \quad (1.151)$$

Usando un semplice argomento di analisi dimensionale, osserviamo che il secondo membro ha le dimensioni di un'intensità di corrente al quadrato mentre il primo membro ha le dimensioni di un'energia. Ne deduciamo, senza ricorrere al calcolo esatto, che tra le costanti di proporzionalità si dovrà avere la permeabilità magnetica del vuoto

$$\langle \epsilon \rangle \propto \mu_0 \frac{M_s M_n}{r^3} \quad (1.152)$$

e si ottiene quindi $\langle \epsilon \rangle \sim 10^{-6}$ eV, sicché risulta che l'interazione dipolo-dipolo tra protone ed elettrone ha energia comparabile a quella tra dipolo nucleare e campo di induzione prodotto dall'elettrone.

4. La lunghezza d'onda di un fotone che abbia l'energia ricavata al punto (3) resta, come al punto (2), dell'ordine del metro (onde radio).

1.2 Gas di fermioni e/o bosoni

1.2.1 Problemi

Problema 26

Una particella si trova in un sistema a due livelli non degeneri all'equilibrio alla temperatura di 27 °C. Assumendo che esso sia governato dalla statistica di Fermi-Dirac, calcolare la probabilità di occupazione di ciascun livello se la differenza tra l'energia del secondo livello e l'energia del primo livello è pari a 0.1 eV.

Problema 27

Quantificare come varia il risultato ottenuto del Problema 25 se si assume che il medesimo sistema sia governato

1. dalla statistica di Bose-Einstein
2. dalla statistica di Maxwell-Boltzmann

Problema 28

Un particella che obbedisce alla statistica di Fermi-Dirac si trova in un sistema a quattro livelli non degeneri con energie $\epsilon_1 = 0$, $\epsilon_2 = 1$ meV, $\epsilon_3 = 1$ eV e $\epsilon_4 = 1.1$ eV. Dopo aver determinato quale livello ha la maggiore probabilità di occupazione a 0 K, dire per quale temperatura la probabilità di occupazione del quarto livello è pari a 1/10 di quella del secondo livello.

Problema 29

Si consideri un sistema di N fermioni distribuiti su una serie di livelli discreti $\{\epsilon_i\}_{i=1}^k$. Assumendo che tali livelli siano molto ravvicinati e distribuiti in modo uniforme, calcolare la dipendenza del potenziale chimico μ dalla temperatura T .

Problema 30

Valutare l'area sottesa dalla distribuzione di Fermi-Dirac nel limite di $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$.

Problema 31

Cinque particelle popolano un sistema a 10 livelli di energia equispaziati ($\epsilon_{i+1} - \epsilon_i = 0.5$ eV). Trovare l'energia media a $T = 210$ K nell'ipotesi in cui viga la statistica di

1. Maxwell-Boltzmann
2. Fermi-Dirac
3. Bose-Einstein.

1.2.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 26

La statistica di Fermi-Dirac pone in relazione il numero di occupazione medio \tilde{n}_i dell' i -esimo livello con l'energia del livello ϵ_i secondo l'equazione

$$\tilde{n}_i = \frac{g_i}{\exp(\beta(\epsilon_i - \epsilon_F)) + 1} \quad (1.153)$$

dove g_i è la degenerazione del livello, $\beta = (k_B T)^{-1}$ e ϵ_F è l'energia di Fermi. Sommando tutti i numeri di occupazione si deve avere

$$\sum_i \tilde{n}_i = N \quad (1.154)$$

dove N è il numero totale di particelle del sistema e l'indice della sommatoria corre su tutti i livelli energetici.

Nel caso in esame, si ha una sola particella ($N = 1$) che può disporsi su due livelli ($i = 1, 2$) entrambi non degeneri ($g_i = 1$) che hanno separazione $\Delta\epsilon = 0.1$ eV. Assumendo che lo zero dell'energia corrisponda al primo livello, si deve quindi avere

$$\frac{1}{\exp(-\beta\epsilon_F) + 1} + \frac{1}{\exp(\beta(\Delta\epsilon - \epsilon_F)) + 1} = 1 \quad (1.155)$$

Ponendo $p = \exp(-\beta\epsilon_F)$ e $q = \exp(\beta\Delta\epsilon)$ si ottiene

$$pq + p + 2 = p^2q + pq + p + 1 \implies p^2q = 1 \quad (1.156)$$

cioè, passando al logaritmo, $\epsilon_F = \frac{\Delta\epsilon}{2}$, valore che normalizza la distribuzione e permette di identificare \tilde{n}_i con la probabilità di occupazione p_i . Pertanto, per $T = 27^\circ\text{C} = 300$ K, si calcola che $\beta = 38.68$ eV $^{-1}$ e si ha

$$p_1 = 0.874 \quad p_2 = 0.126 \quad (1.157)$$

Soluzione del Problema 27

1. La statistica di Bose-Einstein prescrive che il numero di occupazione varii come

$$\tilde{n}_i = \frac{g_i}{\exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) - 1} \quad (1.158)$$

dove μ è il potenziale chimico. Procedendo come mostrato nella soluzione del Problema 25, si impone la condizione di normalizzazione

$$\frac{1}{\exp(-\beta\mu) - 1} + \frac{1}{\exp(\beta(\Delta\epsilon - \mu)) - 1} = 1 \quad (1.159)$$

cioè, ponendo $p = \exp(-\beta\mu)$ e $q = \exp(\beta\Delta\epsilon)$,

$$\frac{1}{p - 1} + \frac{1}{qp - 1} = 1 \quad (1.160)$$

che resta ben definita solo se $p > 1$ e $pq > 1$ perché il numero di occupazione è non negativo. Semplificando l'espressione si ottiene

$$qp^2 - 2p(1+q) + 3 = 0 \quad (1.161)$$

dalla quale si ricava p in funzione di q

$$p = \frac{q+1}{q} \pm \frac{\sqrt{(q+1)^2 - 3q}}{q} \quad (1.162)$$

Nel caso trattato, per $T = 300$ K e $\Delta\epsilon = 0.1$ eV si ricava $q = 47.8466$ e le due radici $p_1 = 0.0312$; $p_2 = 2.0106$, la seconda essendo l'unica fisicamente ammissibile. Si ottengono quindi le probabilità

$$\begin{aligned} \tilde{n}_1 &= \frac{1}{\exp(-\beta\mu) - 1} = \frac{1}{p_2 - 1} = 0.9895 \\ \tilde{n}_2 &= \frac{1}{\exp(\beta[\Delta\epsilon - \mu]) - 1} = \frac{1}{p_2q - 1} = 0.0105 \end{aligned} \quad (1.163)$$

2. La statistica di Maxwell-Boltzmann impone che il numero di occupazione sia dato da

$$\tilde{n}_i = A \exp(-\beta\epsilon_i) \quad (1.164)$$

e si ha quindi che la costante di normalizzazione deve essere

$$A = \frac{1}{\exp(-\beta\Delta\epsilon) + 1} = 0.9795 \quad (1.165)$$

e le probabilità sono pari a

$$p_1 = 0.980 \quad p_2 = 0.020 \quad (1.166)$$

Soluzione del Problema 28

A $T = 0$ K il livello più popolato è naturalmente $\epsilon_1 = 0$. Il livello di Fermi si colloca, a $T = 0$ K, in $\epsilon_F = 0.5$ meV e per ricavare β si deve imporre

$$\frac{p_4}{p_2} = \frac{\tilde{n}(\epsilon_4)}{\tilde{n}(\epsilon_2)} = \frac{1 + \exp(\beta(\epsilon_2 - \epsilon_F))}{1 + \exp(\beta(\epsilon_4 - \epsilon_F))} = \frac{1}{10} \quad (1.167)$$

che si può riscrivere come

$$1 + \exp(\beta(\epsilon_2 - \epsilon_F)) = \frac{1}{10} + \frac{1}{10} \exp(\beta(\epsilon_4 - \epsilon_F)) \quad (1.168)$$

Poiché ϵ_2 è considerevolmente vicina a ϵ_F si ha che $\epsilon_2 - \epsilon_F \simeq 0$ e dunque l'esponenziale è pari a 1. Si approssima, di conseguenza, l'equazione precedente e si ricava la temperatura

$$19 = \exp(\beta(\epsilon_4 - \epsilon_F)) \implies \beta = \frac{\ln(19)}{\epsilon_4 - \epsilon_F} = 2.678 \text{ eV}^{-1} \implies T = 4333 \text{ K} \quad (1.169)$$

Per verificare la validità dell'approssimazione fatta, si può sostituire il valore della temperatura trovata in Eq. (1.167) e calcolare il rapporto delle probabilità: risulta

$$\frac{p_4(4333\text{K})}{p_2(4333\text{K})} = \frac{1 + 1.00134}{1 + 19} = \frac{2.00134}{20} = 0.100067 \quad (1.170)$$

dalla quale si vede che l'approssimazione è ben fondata.

Nota finale. L'energia di Fermi ϵ_F non si mantiene generalmente costante al variare della temperatura.

Il sistema a due livelli precedentemente trattato rappresenta una delle (poche) eccezioni. L'assunzione fatta per risolvere il problema, ovvero che l'energia di Fermi fosse pari al valore a $T = 0$ K, $\epsilon_F = 0.5$ meV, è un'approssimazione che resta da verificare.

Si nota che si è ragionevolmente sicuri che il livello di Fermi non si sia spostato considerevolmente: in caso contrario, infatti, l'aver assunto $(\epsilon_2 - \epsilon_F) \simeq 0$ non avrebbe consentito di ricavare il corretto rapporto p_4/p_2 .

Tuttavia, per avere una giusta misura del campo di validità dell'approssimazione, è sufficiente calcolare la costante di normalizzazione A

$$A = \sum_{i=1}^4 n_i = \sum_{i=1}^4 \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_i - \epsilon_F)) + 1} \quad (1.171)$$

per differenti valori di β e verificare se con $\epsilon_F = 0.5$ meV fissato la somma eguaglia 1.

Esaminando i casi $T = 100$ K, $T = 10^3$ K e $T = 10^4$ K si ottiene, nell'ordine, $A = 1$, $A = 1.00001$ e $A = 1.4569$. Si vede quindi che, limitatamente al sistema trattato, fintatoché $T \ll 10^4$ K si può assumere che l'energia di Fermi non varii significativamente.

Soluzione del Problema 29

Per una distribuzione discreta di k livelli $\{\epsilon_i\}_{i=1}^k$ di N particelle la distribuzione di Fermi-Dirac deve soddisfare il vincolo

$$\sum_i \tilde{n}_i = N \quad (1.172)$$

Per le ipotesi del problema si può assumere che i livelli si susseguano in modo continuo e uniforme, ovvero che in un intervallo energetico $\delta\epsilon$ siano presenti m livelli e si abbia $m = G \cdot \delta\epsilon$ dove G è la *densità degli stati energetici*, in questo caso costante.

Si avrà allora che il vincolo in Eq. (1.172) si pone nella forma

$$\int_0^{\infty} \frac{gG}{\exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1} d\epsilon = N \quad (1.173)$$

L'integrale è di facile valutazione: ponendo infatti $\beta(\epsilon - \mu) = \xi$ esso si porta nella forma

$$\frac{gG}{\beta} \int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{d\xi}{\exp(\xi) + 1} \quad (1.174)$$

e mediante la sostituzione $u = \exp(\zeta)$ si ha l'integrale indefinito

$$\int \frac{du}{u(u+1)} = \int \frac{du}{u} - \int \frac{du}{u+1} = \log\left(\frac{u}{u+1}\right) = -\log\left(1 + \frac{1}{u}\right) \quad (1.175)$$

Passando alla valutazione dell'integrale definito, si ottiene

$$\log(1 + \exp(\beta\mu)) = \frac{\beta N}{gG} \quad (1.176)$$

cioé

$$\mu = \frac{1}{\beta} \log\left(\exp\left(\frac{\beta N}{gG}\right) - 1\right) \quad (1.177)$$

La dipendenza del potenziale chimico dalla temperatura si esprime quindi come

$$\mu(T) = k_B T \log\left(\exp\left(\frac{N}{gGk_B T}\right) - 1\right) \quad (1.178)$$

Si ha che per $T \rightarrow 0$ il potenziale chimico tende al valore $\mu(0) = Ng^{-1}G^{-1}$ ovvero l'energia di Fermi: quindi si può scrivere

$$\mu(T) = k_B T \log\left(\exp\left(\frac{\epsilon_F}{k_B T}\right) - 1\right) \quad (1.179)$$

Il risultato ottenuto, naturalmente, vale solo se la densità degli stati è una semplice costante. Diversamente, si procede in modo analogo, ma modificando la strategia di risoluzione dell'integrale.

Soluzione del Problema 30

Nel limite di basse temperature, la distribuzione di Fermi-Dirac si approssima ad un rettangolo di base ϵ_F e altezza pari a g (la degenerazione di ciascun livello), di area $g\epsilon_F$. Nel limite di elevate temperature si ha l'andamento asintotico (cioé per $\epsilon \gg \epsilon_F$)

$$\frac{g}{\exp(\beta(\epsilon - \epsilon_F)) + 1} \simeq g \exp(-\beta(\epsilon - \epsilon_F)) = \underbrace{g \exp(\beta\epsilon_F)}_Z \exp(-\beta\epsilon) = Z \exp(-\beta\epsilon) \quad (1.180)$$

e l'area sottesa si approssima allora, grossolanamente, come

$$Z \int_0^{\infty} \exp(-\beta\epsilon) d\epsilon = Z k_B T \quad (1.181)$$

Soluzione del Problema 31

L'energia media nel sistema può calcolarsi come

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \epsilon_i \tilde{n}_i \quad (1.182)$$

dove N è il numero medio di particelle sull' i -esimo livello ($N = 5$), mentre la sommatoria si estende sui 10 livelli energetici, per ciascuno dei quali occorre calcolare il numero di occupazione alla temperatura di 210 K ($\beta = 55.26 \text{ eV}^{-1}$).

1. Se il sistema è soggetto alla statistica di Maxwell-Boltzmann, è conveniente porre $\epsilon_1 = 0$. Si osserva che poiché sussiste il vincolo

$$\sum_i \tilde{n}_i = A \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i) = N \quad (1.183)$$

la Eq. (1.182) si può scrivere come

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{MB}} = \frac{\sum_i \epsilon_i \exp(-\beta\epsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)} \quad (1.184)$$

Passando alla valutazione numerica si ottiene $\langle \epsilon \rangle_{\text{MB}} = 5.0 \cdot 10^{-13} \text{ eV}$.

2. Nel caso in cui il sistema sia retto dalla statistica di Fermi-Dirac, si determina anzitutto che l'energia di Fermi a 0 K cade esattamente tra il quinto e il sesto livello: ivi ponendo provvisoriamente lo zero dell'energia si dimostra che il livello di Fermi anche per questo sistema non varia con la temperatura.

Avendo che il primo livello ha energia $\epsilon_1 = -\frac{9}{2}\Delta\epsilon$ e il decimo livello ha energia $\epsilon_{10} = -\epsilon_1$, si ha

$$\tilde{n}(\epsilon_1) + \tilde{n}(\epsilon_{10}) = \frac{1}{\exp(\beta\epsilon_1) + 1} + \frac{1}{\exp(-\beta\epsilon_1) + 1} = 1 \quad (1.185)$$

Ragionando sulle restanti coppie allo stesso modo è banale mostrare che $\sum \tilde{n}_i = 5$. Quindi per il generico $\beta > 0$ la scelta $\mu = 0$ è l'unica che garantisce la normalizzazione.

Ponendo ora $\epsilon_1 = 0$ e dunque $\epsilon_F = 2.25 \text{ eV}$, si ha che la Eq. (1.182) si scrive come

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{5} \sum_i \frac{\epsilon_i}{\exp(\beta(\epsilon_i - \epsilon_F)) + 1} \quad (1.186)$$

Il calcolo numerico fornisce $\langle \epsilon \rangle_{\text{FD}} = 1 \text{ eV}$.

3. Passando, infine, alla distribuzione di Bose-Einstein, occorre inizialmente determinare il potenziale chimico e si deve imporre quindi

$$\sum_i \tilde{n}_i = 5 \quad (1.187)$$

Ponendo $q = \exp(-\beta\mu)$ si riporta la determinazione di μ alla ricerca della 10 radici del polinomio di grado 10 in q , problema che ha soluzione puramente numerica.

É allora più agevole procedere sin dall'inizio numericamente, mediante l'ausilio di un elaboratore. Dopo aver constatato che l' n -esimo livello energetico si può scrivere come $\epsilon_n = 0.5(n-1)$, si definisce la funzione

$$f_n(x) = \frac{1}{\exp(55.26(0.5(n-1) - x)) - 1} \quad (1.188)$$

e si può quindi riportare il problema della determinazione di μ alla ricerca dei punti di intersezione tra la funzione $H(x)$

$$H(x) = \sum_{i=1}^{10} f_i(x) \quad (1.189)$$

e la retta $y = 5$. Si ottiene il risultato mostrato in Fig. 1.1, che evidenzia le singolarità della funzione $H(x)$ nei punti in cui $x = 0.5(n - 1)$ con $n = 1, 2, \dots, 10$

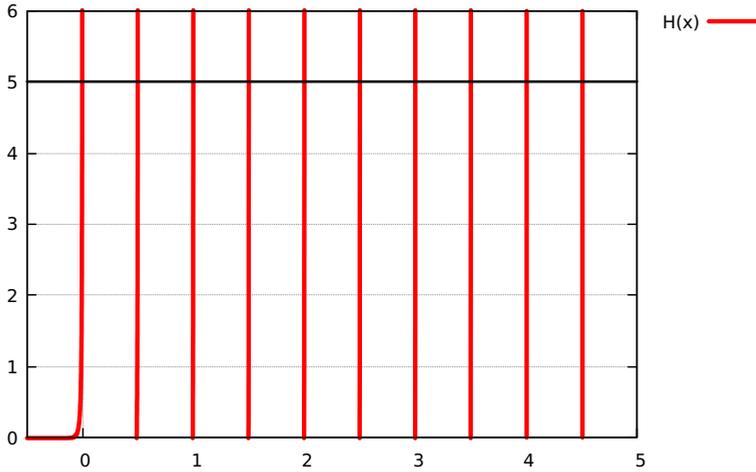


Figura 1.1: Grafico della funzione $H(x)$ e della retta $y = 5$ per la ricerca dei punti di intersezione

Delle 10 soluzioni possibili, solo la radice negativa ($x \simeq -0.0033$) è accettabile: per tutti gli altri casi si otterrebbe, infatti, almeno un numero di occupazione negativo¹.

Il potenziale chimico del sistema (a $T = 210$ K) è quindi $\mu = -0.0033$ eV. Si lascia allo studente la verifica, puramente numerica, del risultato $\langle \epsilon \rangle_{\text{BE}} = 8.3 \cdot 10^{-14}$ eV.

¹In Meccanica Statistica si dimostra che questo è un fatto generale: qualunque gas di Bose-Einstein esibisce $\mu \leq 0$

Capitolo 2

Fisica degli atomi

Syllabus - Questo capitolo, diviso in tre sezioni, presenta una serie di problemi di fisica atomica nei quali si fa pieno uso del formalismo della meccanica quantistica (in approssimazione non relativistica). Nella prima sezione vengono proposti problemi relativi ad atomi mono-elettronici (ovvero atomo di idrogeno o atomi idrogenoidi), eventualmente soggetti all'azione di campi esterni (magnetici o elettrici) statici. Nella seconda sezione si trovano problemi relativi all'interazione tra un campo di radiazione elettromagnetica e un atomo idrogenoide. Alcuni problemi di questa sezione sono di elevata complessità matematica, ma ne viene proposta la soluzione completa con illustrazione di tutti i singoli passaggi. Infine, la terza sezione propone problemi relativi alla fisica di atomi multi-elettronici. Un gran numero di essi sono dedicati all'atomo di elio e agli atomi alcalini, per i quali è ancora possibile sviluppare una soluzione analitica (che, tuttavia, in alcuni casi risulterà abbastanza impegnativa). Completano la sezione esercizi da risolvere con il modello vettoriale dell'atomo ed esercizi sull'interazione tra un atomo e un campo di radiazione elettromagnetica.

Riferimento bibliografico: L. Colombo, "Atomic and Molecular Physics - A primer" (second edition), IOP Publishing 2023 - ISBN 978-0-7503-5732-6 (print)

2.1 Atomi idrogenoidi

2.1.1 Problemi

Problema 32

Un magnete genera un campo di induzione magnetica non uniforme $B(z) = 0.02 + 0.0115 z^2$, dove si intende che: il campo è misurato in Tesla, z rappresenta la distanza dal polo nord del magnete e il coefficiente del termine z^2 è espresso in T cm^2 . Un atomo con momento magnetico pari a $1.34 \times 10^{-23} \text{ A m}^2$ si trova a 8.0 cm dal polo nord, formando un angolo di 40° con la direzione del campo. Calcolare:

1. il momento torcente che agisce sull'atomo;
2. la forza deflettente che agisce sull'atomo;
3. il lavoro necessario ad allineare il momento magnetico atomico alla direzione del campo magnetico.
4. Di che tipo di momento magnetico si tratta?

Problema 33

Un fascio di atomi di idrogeno (nello stato fondamentale) con velocità espressa dal vettore $\mathbf{v} = (1320, 0, 0) \text{ m s}^{-1}$ viene fatto passare attraverso un magnete di Stern e Gerlach di lunghezza $L_x = 1 \text{ m}$. Mentre percorre l'apparecchio, ciascun atomo sperimenta un campo di induzione magnetica non uniforme $\mathbf{B} = (0, 0, \kappa z)$ con $\kappa = 10 \text{ T m}^{-1}$.

L'interazione del momento magnetico di spin elettronico con il campo \mathbf{B} determina la biforcazione del fascio: calcolare la distanza tra i due rami del fascio nel punto in cui fuoriescono dal magnete.

Problema 34

In un esperimento alla Stern-Gerlach un fascio di atomi di argento preparati nel loro stato fondamentale è collimato perpendicolarmente ad un campo magnetico non omogeneo diretto lungo l'asse z . Il gradiente di campo magnetico lungo la direzione normale al fascio incidente è $dB_z/dz = 10^3 \text{ T m}^{-1}$. Nella direzione di propagazione del fascio atomico il campo magnetico si estende per una lunghezza $l_1 = 4 \text{ cm}$, mentre il rivelatore di particelle è posto ad una distanza $l_2 = 10 \text{ cm}$ dal magnete.

Calcolare la componente μ_z del momento magnetico atomico nella direzione del campo magnetico, sapendo che lo *splitting* del fascio sul rivelatore è di $d = 2 \text{ mm}$; la velocità degli atomi è $v = 500 \text{ m s}^{-1}$.

[Si ricorda che la massa degli atomi di argento è $M = 1.79 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$]

Problema 35

Un atomo di idrogeno è posto in campo di induzione magnetica \mathbf{B} uniforme di intensità pari a 1 T.

1. Determinare le energie del livello $n = 2$ in presenza di \mathbf{B} .

2. Calcolare la degenerazione di ciascun livello.
3. Dire in che regione dello spettro ricade il fotone emissibile con la massima energia in presenza del campo.

Problema 36

Si considerino gli atomi idrogenoidi con $Z = 1, 2, 3$ in approssimazione di massa nucleare infinita.

1. Calcolare l'energia di stato fondamentale.
2. Individuare lo stato quantico per ciascun atomo tale che la sua energia di ionizzazione sia pari a $E_{\text{ionizzazione}} = -13.6 \text{ eV}$.

Problema 37

Lo spettro ottico dell'idrogeno mostra nel visibile una spiccata linea di emissione rossa. Determinarne la lunghezza d'onda del fotone emesso e il numero di sottolivelli nei quali la linea si risolve con uno strumento di adeguata risoluzione.

Problema 38

Stimare la correzione percentuale alle energie degli stati stazionari di H, He^+ e Li^{++} dovuta agli effetti di massa nucleare finita.

Problema 39

1 mole di He_4^+ in transizione $n = 2 \rightarrow n = 1$ è racchiusa in un recipiente cubico, completamente trasparente ai fotoni emessi e mantenuto in condizioni STP (pressione 1 bar, temperatura 0°C). La radiazione emessa viene analizzata mediante un reticolo di diffrazione di lunghezza $L = 1 \text{ cm}$. Gli atomi sono soggetti ad un campo elettrostatico di 3 kV m^{-1} . Tralasciando le correzioni di struttura fine, determinare:

1. la regione dello spettro elettromagnetico in cui ricade la riga di emissione osservata;
2. il numero di transizioni osservate;
3. una stima del numero minimo di fenditure del reticolo per risolvere i sottolivelli;
4. una stima della distanza d tra le fenditure del reticolo.

Commentare, dal punto di vista fisico, il risultato ottenuto al punto (4).

Problema 40

Il sistema descritto nel Problema 39 viene nuovamente analizzato stavolta in presenza di un campo puramente magnetostatico, prodotto mediante un solenoide. L'avvolgimento è costituito da fili di rame di spessore 1.50 mm . Determinare:

1. il numero e le energie di tutte le transizioni $n = 2 \rightarrow n = 1$ considerando, in questo caso, le correzioni di struttura fine;
2. una stima della minima potenza elettrica necessaria per risolvere la riga di emissione $n = 2 \rightarrow n = 1$ con uno strumento che ha potere risolutivo di $5.8 \cdot 10^{-9}$.

Problema 41

Determinare se, per il sistema discusso nel Problema 40, l'allargamento delle linee spettrali considerate dovuto all'agitazione termica ne pregiudica l'osservazione con la strumentazione avente le specifiche dichiarate nel Problema 39.

Problema 42

Si consideri uno ione litio Li^{2+} . Determinare

1. la lunghezza d'onda del fotone emesso nella transizione $n = 6 \rightarrow n = 5$ in approssimazione di massa nucleare infinita;
2. l'entità della correzione per massa nucleare finita;
3. il numero di transizioni $n = 2 \rightarrow n = 1$ che si osservano in presenza di un campo elettrostatico di intensità pari a 1 kV m^{-1} .

Problema 43

Uno ione litio con carica totale $+2$ è posto in un campo di induzione magnetica uniforme e di intensità 0.15 T . Trascurando i contributi di spin, stabilire

1. l'energia del fotone emesso nella transizione $n = 3 \rightarrow n = 2$ in assenza di campo e in approssimazione di massa nucleare infinita;
2. il numero totale di linee in cui si risolve la transizione precedentemente imperturbata in presenza del campo;
3. il valore che il campo dovrebbe assumere affinché l'apertura massima dei sottolivelli che si generano da $n = 3$ sia pari a 25 meV ;
4. se non si ignorassero gli effetti dello spin, quale effetto si manifesterebbe con il valore del campo trovato al punto 3?

Problema 44

Si consideri lo ione He_4^+ per il quale si chiede

1. di determinare quale transizione elettronica tra i livelli $n = 2$ e $n = 1$ è di dipolo elettrico;
2. di calcolare la sua energia di ionizzazione;
3. di calcolare la separazione in energia $\Delta\epsilon$ tra i due sottolivelli adiacenti in cui si risolve il livello $2^2P_{3/2}$ per effetto Zeeman anomalo in presenza di un campo di induzione magnetica $B_z = 3 \text{ T}$.

Problema 45

Si consideri un atomo di idrogeno. Determinare

1. in quale regione dello spettro elettromagnetico (infrarosso, visibile, ultravioletto, ...) è emesso il fotone associato alla transizione $n = 5 \rightarrow n = 4$;
2. il numero di sottolivelli cui si risolve il livello $1^2S_{1/2}$ per effetto Zeeman anomalo in presenza di un campo di induzione di 0.5 T e la loro separazione in energia (da esprimere in unità eV);
3. il modulo del campo elettrostatico che deve essere applicato affinché l'atomo acquisti un momento di dipolo elettrico pari a $10^{-3} e \cdot \text{\AA}$ (dove e indica la carica dell'elettrone).

Problema 46

Si consideri un atomo di idrogeno in approssimazione di massa nucleare infinita. Determinare:

1. la lunghezza d'onda del fotone emesso nella transizione $n = 2 \rightarrow n = 1$, espressa in nm;
2. il numero N di sotto-transizioni in cui si risolve la transizione $n = 2 \rightarrow n = 1$ per effetto Zeeman anomalo;
3. l'apertura del livello $n = 2$ per effetto spin-orbita, espressa in meV, ricordando che il valore di aspettazione della costante di accoppiamento spin orbita si scrive:

$$\langle \xi(r) \rangle = \frac{Z^4 e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 a_0^3} \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

Problema 47

Si consideri un atomo di berillio ($Z = 4$) tre volte ionizzato. Determinare

1. il livello finale sul quale si porta un elettrone inizialmente in $n = 1$ se l'atomo ha assorbito un fotone con $\lambda = 51$ nm;
2. il numero N di sotto-transizioni in cui si risolve $n = 2 \rightarrow n = 1$ per effetto Paschen-Back in presenza di un campo di induzione magnetica di 1 kT;
3. l'entità della correzione all'energia dello stato $n = 1$ dovuta alla struttura fine, espressa in eV

Problema 48

Si consideri un atomo di idrogeno. Determinare

1. l'energia ε e la lunghezza d'onda λ del fotone emesso nella transizione dallo stato $n = 5$ allo stato $n = 4$, espresse rispettivamente in eV e nm;

- il numero N di sottolivelli in cui si dividono i due stati con $n = 2, l = 1$ per effetto Zeeman in presenza di un campo di induzione magnetica di 10 T e la loro separazione in energia;
- il momento di dipolo elettrico acquistato per effetto Stark dall'atomo quando, posto nel suo stato fondamentale, è soggetto all'azione di un campo elettrostatico di intensità pari a 10 kV m^{-1} .

Problema 49

Un ione Li^{2+} è posto in un campo di induzione magnetica \mathbf{B} uniforme e molto forte (intensità 15 T). Calcolare:

- l'energia del fotone emesso nella transizione $n = 3 \rightarrow n = 2$ in assenza di campo e in approssimazione di massa nucleare infinita;
- l'energia di spin-orbita relativa al livello $2p$ dovuta all'azione del campo (effetto Paschen-Back);
- usando il modello vettoriale, tracciare un grafico qualitativo che mostri come il momento angolare orbitale \mathbf{L} e quello di spin \mathbf{S} precedono attorno al campo \mathbf{B} .

Problema 50

Si consideri l'atomo idrogenoide Li^{++} immerso in un campo di induzione magnetica B , uniforme e costante nel tempo. Determinare

- l'energia ε (in unità eV) e la lunghezza d'onda λ (in unità nm) del fotone emesso nella transizione dallo stato $n = 2$ allo stato $n = 1$ quando $B = 0$;
- il numero di sottotransizioni N in cui si divide la transizione di dipolo elettrico $n = 2 \rightarrow n = 1$ per effetto Zeeman anomalo, disegnando lo schema dei livelli energetici in presenza e in assenza di campo B ;
- l'entità del campo B (espresso in unità T) agente sull'atomo sapendo che l'apertura del livello $n = 1$ è pari a $\Delta = 0.12 \text{ meV}$.

Problema 51

Spiegare perché l'effetto Stark è detto *quadratico* per lo stato fondamentale dell'idrogeno mentre è detto *lineare* per gli stati con $n > 1$.

Problema 52

Spiegare cos'è il magnetone di Bohr.

Problema 53

Spiegare, ricavando tutte le informazioni possibili, il significato delle seguenti notazioni, riferite ad un atomo idrogenoide: $3^2S_{1/2}$, $7^2P_{3/2}$, $3^2P_{1/2}$, $3^2D_{5/2}$, $1^2S_{5/2}$, $7^2D_{5/2}$, $2^2D_{1/2}$. Indicare, infine, quale tra questi stati è fisicamente vietato.

Problema 54

Un atomo di idrogeno si trova sulla retta individuata da una carica positiva $+e$ e una carica negativa $-e$, che distano tra loro 1.265 nm. Assumendo che entrambe le cariche siano equidistanti dall'atomo di idrogeno, trovare l'entità dell'effetto Stark per lo stato $2s$.

Problema 55

Quanto deve valere il modulo del campo elettrostatico perturbante \vec{E} agente sull'atomo idrogenoide He_4^+ affinché la separazione tra le righe dello stato $2s$ sia pari a $3 k_B T$? Calcolare per una generica temperatura T e, successivamente, il valore numerico nei casi $T_1 = 300 \text{ K}$ e $T_2 = 1200 \text{ K}$.

Problema 56

Usando il valore del campo elettrostatico calcolato nel Problema 55 per T_2 , dire quanto varrebbe lo shift del livello $1s$ di un atomo di idrogeno neutro sotto l'azione di un tale campo e se il risultato dipende dalla temperatura.

Problema 57

In quanti sottolivelli si risolve la terza riga di Balmer per effetto delle correzioni di struttura fine? Quanto vale la differenza di energia tra il sottolivello meno energetico e quello più energetico?

Problema 58

Un solenoide con $n = 1000$ avvolgimenti per centimetro è percorso da una corrente di intensità 800 mA.

Se un atomo di idrogeno neutro si trova all'interno del solenoide

1. il campo di induzione magnetica dà effetto Zeeman anomalo o Paschen-Back?
2. in quanti sottolivelli si risolve lo stato $n = 3$? Quanto vale l'apertura massima di ciascun sottolivello?
3. come cambia la risposta se la corrente è di 10 A e il numero di avvolgimenti per unità di lunghezza è 2000/cm?

Problema 59

Qual'è il valore di aspettazione della costante di accoppiamento spin-orbita in un atomo di idrogeno per $n = 3$? Quanti distinti valori può assumere? Confrontare il valore trovato con quello relativo allo stato fondamentale.

2.1.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 32

1. Calcoliamo preliminarmente l'intensità del campo di induzione magnetica B agente sul dipolo

$$B = (0.02 + 0.0115 \cdot 8.0^2) \text{ T} = 0.756 \text{ T} \quad (2.1)$$

Indicando con τ il momento torcente che si esercita sull'atomo, con μ il suo momento magnetico e θ l'angolo formato da μ con B , il modulo del momento torcente si scriverà come

$$\begin{aligned} \tau = |\tau| &= |\mu \times B| = \mu B \sin(\theta) = 1.34 \cdot 10^{-23} \text{ A m}^2 \cdot 0.756 \text{ T} \cdot \sin(40^\circ) = \\ &= 6.51 \cdot 10^{-24} \text{ N m} \end{aligned} \quad (2.2)$$

2. La forza agente su un dipolo magnetico immerso in un campo di induzione magnetica non uniforme è invece data da

$$\mathbf{F} = -\nabla(-\mu \cdot \mathbf{B}) \quad (2.3)$$

che nel caso specifico si riduce a

$$\mathbf{F} = \mu \frac{\partial B}{\partial z} \cos(\theta) \hat{k} \quad (2.4)$$

Il modulo della forza agente sul dipolo magnetico è invece dato da

$$\begin{aligned} F = \mu \left. \frac{\partial B}{\partial z} \right|_{z=8.0 \text{ cm}} &= 1.34 \cdot 10^{-23} \text{ A m}^2 \cdot 0.023 \cdot 8.0 \text{ T cm}^{-1} \cos(40^\circ) = \\ &= 1.89 \cdot 10^{-22} \text{ N} \end{aligned} \quad (2.5)$$

3. Il lavoro L necessario per l'allineamento si ottiene infine come differenza tra l'energia a $\theta = 40^\circ$ con l'energia in caso di $\theta = 0^\circ$

$$\begin{aligned} L = -\mu B (\cos(40^\circ) - 1) &= -1.34 \cdot 10^{-23} \text{ A m}^2 \cdot 0.756 \text{ T} \cdot (0.766 - 1) = \\ &= 2.37 \cdot 10^{-24} \text{ J} = 1.48 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \end{aligned} \quad (2.6)$$

4. La differenza di energia ottenuta ci permette di concludere che si tratta di un momento magnetico di spin.

Soluzione del Problema 33

Osserviamo preliminarmente che ciascun atomo è caratterizzato da un momento di dipolo magnetico dovuto allo spin pari a

$$\mu = \left(\frac{g_S \mu_B}{\hbar} \right) m_s \hbar \quad (2.7)$$

dove μ_B è il magnetone di Bohr, g_S è il fattore giromagnetico dell'elettrone ($\simeq 2$) e $m_s = \pm 1/2$.

In presenza di un campo di induzione magnetica non uniforme, un momento di dipolo magnetico $\boldsymbol{\mu}$ sperimenta una forza \mathbf{F} pari a

$$\mathbf{F} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \quad (2.8)$$

Nel caso in esame, la forza agente si riduce quindi a $\mathbf{F} = (0, 0, F_z)$ con

$$F_z = \kappa \left(\frac{g_S \mu_B}{\hbar} \right) m_s \hbar = \pm \kappa \mu_B \quad (2.9)$$

La cinematica del moto è quindi descritta dal set di equazioni

$$\begin{cases} x(t) = v_0 t \\ z(t) = \frac{1}{2} \frac{F_z}{m_H} t^2 \end{cases} \quad (2.10)$$

dove m_H denota la massa di ciascun atomo di idrogeno.

L'istante di tempo t_f nel quale le componenti del fascio emergono dal dispositivo si ricava dalla prima equazione, imponendo $x(t_f) = L_x$. Sostituendo nella seconda equazione tale valore, si trova l'elevazione $z(t_f)$ di ciascun ramo al momento dell'uscita dal dispositivo

$$z(t_f) = \frac{1}{2} \frac{F_z}{m_H} \left(\frac{L_x}{v_0} \right)^2 = \pm \frac{1}{2} \frac{\kappa \mu_B}{m_H} \left(\frac{L_x}{v_0} \right)^2 \quad (2.11)$$

La distanza tra i due rami, δ è quindi pari a

$$\delta = 2|z(t_f)| = \frac{\kappa \mu_B}{m_H} \left(\frac{L_x}{v_0} \right)^2 = 3.18 \text{ cm} \quad (2.12)$$

Soluzione del Problema 34

Si consideri l'apparato di Stern e Gerlach rappresentato in Fig. 2.1.

Si ottiene facilmente la componente μ_z del momento magnetico atomico nella direzione del campo magnetico è

$$\mu_z = \frac{M d v^2}{2 \frac{dB_z}{dz} l_1 (l_2 + \frac{l_1}{2})} = 9.32 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2 \quad (2.13)$$

Soluzione del Problema 35

1. Il campo di induzione interagisce con il momento di dipolo magnetico orbitale e di spin dell'elettrone. Si scrive quindi l'energia di interazione come somma di due contributi

$$\langle E \rangle = g_L \mu_B m_l B + g_S \mu_B m_s B \quad (2.14)$$

Nello stato con numero quantico principale $n = 2$ sono ammissibili i valori $l = 0$ e $l = 1$ i quali ammettono $m_l = 0$ e $m_l = 0, \pm 1$, rispettivamente. Sostituendo le combinazioni di numeri quantici simultaneamente ammissibili in Eq. (2.14) si ottengono i risultati mostrati in Tabella 2.1. Si osserva che si ottengono 5 valori distinti di energia: $\pm 2\mu_B B$, $\pm \mu_B B$ e 0.

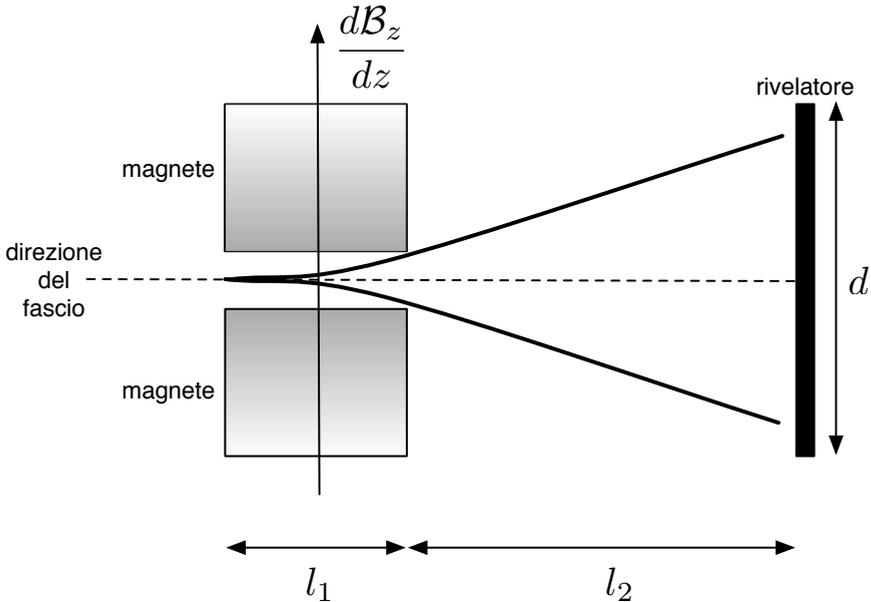


Figura 2.1: Apparato di Stern e Gerlach.

- Solo i livelli $\pm 2\mu_B B$ hanno entrambi degenerazione 1 mentre tutti gli altri sono due volte degeneri.
- Il fotone con la massima energia di emissione si dovrebbe avere nel passaggio dallo stato $(2, 1, 1, +\frac{1}{2})$ allo stato $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$. La sua energia sarebbe pari a $4\mu_B B$ e la sua lunghezza d'onda sarebbe

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{4\mu_B B} = 5.35 \text{ mm} \quad (2.15)$$

Una tale radiazione dovrebbe quindi ricadere nello spettro delle microonde (cosiddetta *banda millimetrica*, EHF).

Soluzione del Problema 36

- In approssimazione di massa nucleare infinita, la massa ridotta corrisponde alla massa (a riposo) dell'elettrone.

Per tutti gli atomi idrogenoidi (monoelettronici) si applica esattamente il modello di Bohr che fornisce le energie

$$E_n^{(\infty)} = -\frac{m_e e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -13.6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2} \quad (2.16)$$

Considerando che lo stato fondamentale corrisponde a $n = 1$, si ha

Tabella 2.1: Risultati ottenuti dal calcolo di Eq. (2.14) per lo stato $n = 2$ dell'idrogeno in presenza di un campo B

l	m_l	m_s	$\langle E \rangle$
0	0	$+\frac{1}{2}$	$+\mu_B B$
0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\mu_B B$
1	-1	$+\frac{1}{2}$	0
1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-2\mu_B B$
1	0	$+\frac{1}{2}$	$+\mu_B B$
1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\mu_B B$
1	1	$+\frac{1}{2}$	$+2\mu_B B$
1	1	$-\frac{1}{2}$	0

- per $Z = 1$ (H), $E_1^{(\infty)} = -13.6$ eV;
- per $Z = 2$ (He⁺), $E_1^{(\infty)} = -54.4$ eV;
- per $Z = 3$ (Li⁺⁺), $E_1^{(\infty)} = -122.4$ eV.

2. Per verificare ora quale livello energetico abbia energia di ionizzazione pari a 13.6 eV, è sufficiente imporre $E_n^{(\infty)} = -13.6$ eV e risolvere l'equazione

$$-13.6 \text{ eV} = -13.6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2} \quad (2.17)$$

che fornisce rapidamente le seguenti risposte

- per $Z = 1$ (H), $n = 1$;
- per $Z = 2$ (He⁺), $n = 2$;
- per $Z = 3$ (Li⁺⁺), $n = 3$.

Soluzione del Problema 37

La riga rossa nello spettro di emissione dell'idrogeno corrisponde alla prima di riga di Balmer (transizione $n = 3 \rightarrow n = 2$). Il modello atomico di Bohr permette di dare rapidamente conto dell'energia di tale fotone in assenza di perturbazioni

$$\Delta E_{3,2} = 13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{5}{36} \cdot 13.6 \text{ eV} = 1.89 \text{ eV} \quad (2.18)$$

che corrisponde ad una lunghezza d'onda di

$$\lambda_{3,2} = \frac{hc}{\Delta E_{3,2}} = 655 \text{ nm} \quad (2.19)$$

La correzione di struttura fine è funzione del numero quantico principale n e del momento angolare totale j e ha la forma

$$\Delta E_{n,j} = \frac{E_n^2}{2mc^2} \left(3 - \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} \right) \quad (2.20)$$

Tabella 2.2: Correzioni di struttura fine ottenuti dal calcolo di Eq. (2.20) per lo stato $n = 2$ e $n = 3$ dell'idrogeno

n	l	j	$\Delta E_{n,j}(10^{-5} \text{ eV})$
2	0	1/2	-5.66
2	1	3/2	-1.13
3	0	1/2	-2.01
3	1	3/2	-0.67
3	2	5/2	-0.22

Tabella 2.3: Correzioni alle energie di transizione $n = 3 \rightarrow n = 2$ per lo stato $n = 2$ e $n = 3$ dell'idrogeno con correzione di struttura fine

j_i	j_f	$\Delta E_{2-3}(j_i, j_f)(\mu\text{eV})$
1/2	3/2	-8.80
3/2	3/2	4.61
5/2	3/2	9.08
1/2	1/2	36.45
3/2	1/2	49.86
5/2	1/2	54.33

Considerando che per $n = 2$ i valori ammissibili di l sono 0 e 1 mentre per $n = 3$ si ha $l = 0, 1, 2$ si ha che il livello $n = 2$ si suddivide, per effetto delle perturbazioni che danno la struttura fine, in due sottolivelli, mentre il livello $n = 3$ dà luogo a tre sottolivelli.

Sostituendo i valori ammissibili di n e j in Eq. (2.20) si ottengono i risultati elencati in Tabella 2.2.

Utilizzando tali valori è possibile ricavare le correzioni delle energie per le risultati 6 transizioni tra $n = 3$ e $n = 2$ che assumono la forma

$$\Delta E_{2-3}(j_i, j_f) = \bar{\Delta} E_{3,j_i} - \Delta E_{2,j_f} \quad (2.21)$$

Si riassumono per chiarezza di esposizione i risultati numerici in Tabella 2.3

Soluzione del Problema 38

Confrontando le energie $E_n^{(\infty)}$ in approssimazione di massa nucleare infinita

$$E_n^{(\infty)} = -\frac{m_e e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2.22)$$

con le energie calcolate con la massa ridotta μ del sistema a due corpi

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2.23)$$

si dimostra che

$$\frac{E_n}{E_n^{(\infty)}} = \frac{\mu}{m_e} \quad (2.24)$$

Scrivendo la massa nucleare m_N in termini di prodotto tra la massa atomica relativa M e l'unità di massa atomica $1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1822.89 m_e$, si ha

$$\frac{E_n}{E_n^{(\infty)}} = \frac{1}{m_e} \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} = \frac{1822.89M}{1 + 1822.89M} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1822.29M}} \quad (2.25)$$

la differenza relativa (d.r.) vale quindi

$$\left(\frac{E_n - E_n^{(\infty)}}{E_n^{(\infty)}} \right) = \frac{1}{1 + \frac{1}{1822.29M}} - 1 = -\frac{1}{1 + 1822.29M} \quad (2.26)$$

- per l'idrogeno, con $M = 1.00794$, la d.r. è di $-5.44 \cdot 10^{-4}$ (-0.0544%)
- per He^+ , con $M = 4.002602$, la d.r. è di $-1.37 \cdot 10^{-4}$ (-0.0137%)
- per Li^{++} , con $M = 6.941$, la d.r. è di $-0.79 \cdot 10^{-4}$ (-0.0079%)

Si osserva che al crescere della massa nucleare, la d.r. si riduce e l'approssimazione di massa nucleare infinita diventa quindi sempre più accurata.

Soluzione del Problema 39

1. Si calcola anzitutto l'entità dell'effetto Stark sulla riga di emissione considerata.

L'energia della transizione, a sistema imperturbato, si ricava con il modello di Bohr, poiché l'elio ionizzato una volta è isoelettronico all'idrogeno

$$E_{2,1} = (13.6 \text{ eV}) Z^2 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 40.8 \text{ eV} \quad (2.27)$$

La lunghezza d'onda è quindi pari a

$$\lambda_{2,1} = \frac{hc}{E_{2,1}} = \frac{1.240 \text{ eV} \cdot \text{m}}{40.8 \text{ eV}} = 30 \text{ nm} \quad (2.28)$$

La radiazione emessa si colloca dunque nell'ultravioletto estremo.

2. La presenza del campo elettrostatico introduce sul sistema una perturbazione che dà luogo all'effetto Stark. Le conseguenze sui livelli coinvolti dipendono dal loro numero quantico principale, infatti

- il livello $n = 1$ sperimenta solo una traslazione di entità pari a

$$\Delta E_1 = -\frac{9}{4}(4\pi\epsilon_0) \left(\frac{a_0}{Z} \right)^3 E^2 \quad (2.29)$$

- il livello $n = 2$ si suddivide in tre sottolivelli, il primo con energia pari a quella dello stato imperturbato, il secondo e il terzo disposti simmetricamente al di sopra e al di sotto del primo a una distanza pari a

$$\Delta E_2 = 3e \frac{a_0}{Z} E \quad (2.30)$$

Con uno strumento di sufficiente risoluzione si potrebbe quindi evidenziare che la transizione $n = 2 \rightarrow n = 1$ si compone di tre sottolivelli.

3. Sostituendo i valori numerici dati nel testo, si possono calcolare le correzioni per ciascun livello

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= -\frac{9}{4} (8.987 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})^{-1} \left(\frac{0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{2} \right)^3 (3 \text{ kV m}^{-1})^2 \\ &= 4.17 \cdot 10^{-35} \text{ J} \\ &= 2.60 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\Delta E_2 = 3 \cdot \frac{0.529 \cdot 10^{-10}}{2} \cdot 3 \cdot 10^3 \text{ eV} = 2.38 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$$

La correzione sul livello $1s$ è palesemente trascurabile rispetto a quella da apportare al livello $n = 2$.

4. Si calcola la separazione $\Delta\lambda$ che separa le tre energie di transizione

$$\Delta\lambda = hc \left(\frac{1}{E_{2,1}} - \frac{1}{E_{2,1} + \Delta E_2} \right) = \frac{hc}{E_{2,1} + \Delta E_2} \left(\frac{\Delta E_2}{E_{2,1}} \right) = \frac{hc}{E_{2,1} \left(1 + \frac{\Delta E_2}{E_{2,1}} \right)} \left(\frac{\Delta E_2}{E_{2,1}} \right) \quad (2.32)$$

Se si pone

$$\frac{\Delta E_2}{E_{2,1}} = \epsilon \quad (2.33)$$

si può scrivere

$$\Delta\lambda = \frac{hc}{E_{2,1}} \frac{\epsilon}{(1 + \epsilon)} = \underbrace{\frac{hc}{E_{2,1}}}_{\lambda_0} \epsilon + o(\epsilon^2) \quad (2.34)$$

da cui si trova si ricava

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \simeq \epsilon = 5.8 \cdot 10^{-9} \quad (2.35)$$

Poiché il potere risolutivo R di un reticolo di diffrazione con N fenditure è dato da

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN \quad m = 1, 2, \dots \quad (2.36)$$

dove m è l'ordine del massimo considerato, si ha che

$$N = \frac{1.7 \cdot 10^8}{m} \quad m = 1, 2, \dots \quad (2.37)$$

Tabella 2.4: Correzioni di struttura fine ottenuti dal calcolo di Eq. (2.41) per lo stato $n = 1$ e $n = 2$ del catione He_4^+

n	l	j	$\Delta E_{n,j} (10^{-4} \text{ eV})$
1	0	1/2	-7.24
2	0	1/2	-9.05
2	1	3/2	-1.81

Si osserva che il numero minimo di fenditure richiesto a) non dipende dal passo d del reticolo, b) non dipende dalla larghezza a delle fenditure e c) diminuisce al crescere del massimo m analizzato.

Tuttavia, giova tenere a mente che la larghezza delle fenditure genera diffrazione, che abbatta l'intensità dei massimi (di interferenza) osservabili: per questo motivo, generalmente il massimo valore di m al quale ci si può riferire è $m = 3$ o $m = 4$.

Inoltre, il passo del reticolo d gioca un ruolo fondamentale nel determinare la possibilità di risolvere due righe spettrali vicine: infatti, ricordando che il potere dispersivo è dato da

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{d} \frac{m}{\cos(\theta_m)} \quad (2.38)$$

si evince che la separazione angolare è pari a

$$d\theta = \frac{d\lambda}{d} \frac{m}{\cos(\theta_m)} \quad (2.39)$$

cosicché per ottenere una buona separazione angolare occorre che si abbia un valore di d sufficientemente piccolo.

Il passo reticolare d si ricava, nota la lunghezza del reticolo e il numero di righe necessarie, come

$$d = \frac{L}{1.7 \cdot 10^8} \quad m = (5.8 \cdot 10^{-11} \text{ m}) \cdot m \quad (2.40)$$

Il passo reticolare è quindi dell'ordine di $0.6 \cdot 10^{-10}$ m: ci si trova dunque ad avere a che fare con separazioni dell'ordine del raggio di Bohr.

Soluzione del Problema 40

Prima di considerare la perturbazione indotta dalla presenza del campo magnetostatico, si procede al calcolo delle correzioni di struttura fine. Esse assumono la forma generale

$$\Delta E_{n,j} = \frac{4Z^2\alpha^2 E_n}{n^2} \left(\frac{4n}{j + \frac{1}{2}} - 3 \right) \quad (2.41)$$

Tenendo conto dei possibili valori simultaneamente possibili di n, l, j si ottengono le correzioni riportate in Tabella 2.4.

Tabella 2.5: Correzioni per l'effetto Zeeman anomalo ottenute dal calcolo di Eq. (2.42) per lo stato $n = 1$ e $n = 2$ del catione He_4^+

livello	j	l	s	g_j	m_j	$E_{\text{mag}}(\mu_B B)$
$1^2S_{\frac{1}{2}}$	1/2	0	1/2	2	-1/2	-1
$1^2S_{\frac{1}{2}}$	1/2	0	1/2	2	+1/2	+1
$2^2P_{\frac{1}{2}}$	1/2	1	1/2	2/3	-1/2	-1/3
$2^2P_{\frac{1}{2}}$	1/2	1	1/2	2/3	+1/2	+1/3
$2^2P_{\frac{3}{2}}$	3/2	1	1/2	4/3	-3/2	-2
$2^2P_{\frac{3}{2}}$	3/2	1	1/2	4/3	-1/2	-2/3
$2^2P_{\frac{3}{2}}$	3/2	1	1/2	4/3	+1/2	+2/3
$2^2P_{\frac{3}{2}}$	3/2	1	1/2	4/3	+3/2	+2

Si osserva che il livello $1^2S_{\frac{1}{2}}$ viene semplicemente traslato, mentre il livello $n = 2$ si suddivide in due sottolivelli, $2^2P_{\frac{1}{2}}$ e $2^2P_{\frac{3}{2}}$.

Si considera ora l'azione del campo magnetostatico esterno. Esso dà luogo alla manifestazione dell'effetto Zeeman anomalo, che provvede a rimuovere la degenerazione dei sottolivelli $1^2S_{\frac{1}{2}}$, $2^2P_{\frac{1}{2}}$ e $2^2P_{\frac{3}{2}}$. Ciascun sottolivello subirà una perturbazione pari a

$$E_{\text{mag}} = \mu_B g_j m_j B \quad (2.42)$$

dove μ_B è il magnetone di Bohr mentre g_j il fattore g di Landé che dipende dal numero quantico l , dal momento angolare totale j e dallo spin s

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \quad (2.43)$$

Si mostrano in Tabella 2.5 i risultati numerici che si ottengono dal calcolo esplicito di Eq. (2.42) in unità di $\mu_B B$.

Si vede quindi che il numero di transizioni $n = 2 \rightarrow n = 1$ quando si manifesta l'effetto Zeeman anomalo è pari a 12.

La coppia di transizioni $n = 2 \rightarrow n = 1$ che presentano la minima $\Delta\lambda$ è quella che ha come stati iniziali i livelli scaturenti dalla separazione di $2^2P_{\frac{1}{2}}$.

Si ha quindi, indicando con E_0 l'energia dello stato $2^2P_{\frac{1}{2}}$ (13.6 eV)

$$\Delta\lambda = \frac{hc}{E_0} \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{\lambda_0}{E_0} \left(\frac{2}{3} \mu_B B \right) \quad (2.44)$$

Imponendo ora, denotata con R la risoluzione strumentale

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \geq R \quad (2.45)$$

si ottiene un limite inferiore per il campo di induzione magnetica

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \frac{\mu_B B}{E_0} &\geq R \\ B &\geq \frac{3E_0 R}{2\mu_B} = 2.041 \cdot 10^{-3} \text{ T} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Dall'espressione del campo di induzione magnetica all'interno di un solenoide si ricava l'intensità di corrente necessaria, posto n il numero di spire per unità di lunghezza,

$$i = \frac{B}{n\mu_0} \quad (2.47)$$

La potenza necessaria sarà quella che viene dissipata per effetto Joule lungo l'intera lunghezza l del filo di rame piegato, avente sezione Σ

$$P = Ri^2 = R \frac{B^2}{n^2 \mu_0^2} = \rho \frac{l}{\Sigma} \frac{B^2}{n^2 \mu_0^2} \quad (2.48)$$

A questo punto,

1. la lunghezza del filo l è data dal numero totale di spire N per la lunghezza di ciascuna singola spira, che avrà un diametro D pari almeno alla diagonale della faccia quadrata del cubo che contiene il gas. La lunghezza del solenoide dovrà essere al minimo pari all'altezza h del contenitore cubico. Inoltre, in condizioni STP, la legge di Avogadro assicura che 1 mol di elio occupa 22.4L quindi

$$l = N \cdot \pi D = n \cdot \pi \sqrt{2} (22.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3)^{\frac{2}{3}} = (41.15 \text{ cm}^2) \cdot n \quad (2.49)$$

2. si deduce, dalla geometria elementare, che il numero di spire per unità di lunghezza corrisponde numericamente all'inverso della separazione tra due spire contigue. Poiché lo spessore dei fili è di 1.50 mm, la separazione minima è esattamente 1.50 mm e dunque si trova $n = 6.67 \text{ cm}^{-1}$
3. dallo spessore si ricava che la sezione dovrà essere $1.77 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$
4. si può verificare che in letteratura la resistività del rame ρ è pari a $1.68 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$

Sostituendo tutti i valori numerici si ha finalmente

$$\begin{aligned} P &= \rho \frac{l}{\Sigma} \frac{B^2}{n^2 \mu_0^2} = \\ &= 1.68 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm} \frac{41.15 \text{ cm}^2}{1.77 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2} \frac{(2.041 \cdot 10^{-3} \text{ T})^2}{6.67 \text{ cm}^{-1} \cdot (1.257 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ s cm}^{-1})^2} = \\ &= 15.44 \cdot 10^6 \cdot 0.01 \mu\text{W} = 0.15 \text{ W} \end{aligned} \quad (2.50)$$

dove si lascia al lettore la verifica che

$$\frac{(1 \text{ T})^2 \cdot (1 \text{ cm})^4}{1 \Omega \cdot 1 \text{ s}^2} = 0.01 \mu\text{W} \quad (2.51)$$

Soluzione del Problema 41

L'allargamento può essere stimato mediante il principio di indeterminazione

$$\Delta E \geq \frac{h}{\Delta t} \quad (2.52)$$

dove Δt è rappresentato, nel caso in oggetto, dal tempo di volo medio dell'atomo di elio, che si scrive come

$$\frac{1}{\tau} = \zeta \langle v \rangle \sigma \quad (2.53)$$

dove ζ è la densità numerica di atomi, $\langle v \rangle$ la velocità media dell'atomo e σ la sezione d'urto.

La densità numerica, ovvero il numero di atomi N per unità di volume V , è ricavabile dalla legge dei gas perfetti, alla quale l'elio ben si adegua in condizioni STP

$$\zeta = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{N_A p}{RT} = \frac{p}{k_B T} \quad (2.54)$$

mentre la velocità media, secondo la teoria cinetica, è data

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (2.55)$$

con m denotando la massa dell'atomo. Si assume, infine, come sezione d'urto σ

$$\sigma = \pi \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 \quad (2.56)$$

Si ottiene quindi

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi\sqrt{3}}{4} \frac{p a_0^2}{(m k_B T)^{\frac{1}{2}}} = 1.36 \cdot \frac{10^5 \cdot (0.529 \cdot 10^{-10})^2}{(6.64 \cdot 10^{-27} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 273.15)^{\frac{1}{2}}} \text{ s}^{-1} = 7.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (2.57)$$

quindi l'allargamento delle righe è dell'ordine di

$$\Delta E \simeq 4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \cdot 7.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} = 3.14 \cdot 10^{-7} \text{ eV} \quad (2.58)$$

È immediato dimostrare (lo studente lo faccia) che sussiste, per piccoli scostamenti, l'identità

$$\left| \frac{\Delta E}{E} \right| = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \quad (2.59)$$

Nel caso considerato, si ha $\frac{\Delta E}{E} = 2.3 \cdot 10^{-8}$. Poiché esso è maggiore del potere risolutivo R , non ci si aspetta che l'agitazione termica renda impossibile l'osservazione dei sottolivelli. È tuttavia istruttivo osservare come l'effetto di agitazione termica non sia, però, troppo lontano dal causare dei potenziali problemi. Si lascia allo studente la verifica che l'entità dell'allargamento viene fortemente depressa se il gas viene rarefatto (per tale motivo l'effetto viene spesso denominato *pressure broadening*).

Soluzione del Problema 42

1. Poiché il litio ($Z = 3$) ha 3 protoni, quando esso è isolettronico all'idrogeno ha carica totale +2. Esaminando il processo mediante il modello dell'atomo di Bohr, l'energia dello stato con numero quantico principale n in approssimazione di massa nucleare infinita è data da

$$E_n^{(\infty)} = -\frac{m_e e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -13.6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{122.4 \text{ eV}}{n^2} \quad (2.60)$$

da cui si ricava che l'energia del fotone emesso è

$$\Delta E = \left(\frac{122.4}{25} - \frac{122.4}{36} \right) \text{ eV} = 1.496 \text{ eV} \quad (2.61)$$

e dunque $\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 828.77 \text{ nm}$.

2. Trattando il sistema in approssimazione di massa nucleare finita, la Eq. (2.60) si modifica in

$$E_n^{(\infty)} = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2.62)$$

dove μ , la massa ridotta del sistema, è pari a

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_{\text{nucleo}} \cdot m_e}{m_{\text{nucleo}} + m_e} = \frac{6.941 \text{ u.m.a.} \cdot 5.486 \cdot 10^{-4} \text{ u.m.a.}}{6.941 \text{ u.m.a.} + 5.486 \cdot 10^{-4} \text{ u.m.a.}} = \\ &\simeq 5.486 \cdot 10^{-4} \text{ u.m.a.} = m_e \end{aligned} \quad (2.63)$$

La correzione è dunque del tutto trascurabile.

3. In presenza di un campo elettrostatico si manifesta sull'atomo idrogenoide l'effetto Stark che ha come conseguenza (i) la traslazione del livello fondamentale e (ii) la risoluzione del primo stato stato eccitato in 3 righe. Quindi si manifestano 3 sottolivelli.

Soluzione del Problema 43

1. Per lo ione litio con carica +2, l'energia della transizione in assenza di perturbazione si può calcolare mediante il modello di Bohr come

$$\Delta E = 122.4 \text{ eV} \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 17 \text{ eV} \quad (2.64)$$

2. Il campo di induzione magnetica ha una bassa intensità: ignorando, per ipotesi, gli effetti di spin, si manifesta quindi l'effetto Zeeman normale che provoca una correzione dell'energia dell'autostato imperturbato pari a

$$\langle E_{\text{mag}} \rangle = g_L \mu_B B_z m_l \quad (2.65)$$

Per lo stato $n = 3$ i valori possibili di m_l sono 5 ($\pm 2, \pm 1, 0$), per lo stato $n = 2$ sono 3 ($\pm 1, 0$): pertanto si possono avere 15 sottotransizioni.

3. L'apertura massima dei sottolivelli che si generano da $n = 3$ è pari a $\Delta = 4g_L\mu_B B_z$: quindi il campo deve assumere intensità

$$B_z = \frac{\Delta}{4g_L\mu_B} = \frac{0.025 \text{ eV}}{4 \cdot 5.7884 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{T}} = 108 \text{ T} \quad (2.66)$$

4. Con un campo di 108 T, considerando gli effetti di spin si manifesterebbe certamente l'effetto Paschen-Back.

Soluzione del Problema 44

1. La transizione può avvenire per dipolo elettrico, obbedendo alla regola di selezione $\Delta l = 1$, solo se gli orbitali interessati sono $1s$ e $2p$;
2. He_4^+ è isoelettronico all'idrogeno con carica nucleare $Z = 2$ e massa ridotta μ pari a

$$\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{4 \text{ u.m.a.}} \right)^{-1} = m_e \left(1 + \frac{1}{4 \cdot 1822.88849} \right)^{-1} = 0.99986 m_e \simeq m_e \quad (2.67)$$

e pertanto si calcola l'energia di ionizzazione come

$$E_{\text{ionization}} = -E_{(n=1)} = \frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{(n)^2} \Bigg|_{Z=2, n=1} = 54.4227724 \text{ eV} \quad (2.68)$$

3. Calcoliamo preliminarmente il fattore di Landè g_j per il livello $2^2P_{3/2}$, nel quale, la notazione spettroscopica lo rende noto, $j = 3/2$, $l = 1$ e $s = 1/2$

$$g_{3/2} = 1 + \frac{\frac{3}{2} \frac{5}{2} - 2 + \frac{1}{2} \frac{3}{2}}{2 \frac{3}{2} \frac{5}{2}} = \frac{4}{3} \quad (2.69)$$

Pertanto, in presenza di un campo di induzione magnetica $B_z = 3 \text{ T}$, la separazione tra due sottolivelli dovuti all'effetto Zeeman anomalo è pari a

$$\Delta\epsilon = \frac{4}{3} \mu_B B_z = 0.231535 \text{ meV} \quad (2.70)$$

Soluzione del Problema 45

1. L'autostato di energia corrispondente al numero quantico principale n ha energia

$$E_n = \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (2.71)$$

Pertanto

$$E_5 - E_4 = \frac{9}{400} \cdot 13.6 \text{ eV} = 0.306 \text{ eV} \quad (2.72)$$

La lunghezza d'onda associata risulta pari a

$$\lambda_{5-4} = \frac{hc}{(E_5 - E_4)} = 4.052 \mu\text{m} \quad (2.73)$$

Si tratta quindi di radiazione infrarossa.

2. L'entità dello splitting per effetto Zeeman anomalo è dato da

$$E_{\text{mag}} = \mu_B g_j m_j B_z \quad (2.74)$$

Per il livello $1^2S_{1/2}$ si ha $j = 1/2$ e, pertanto, $m_j = \pm 1/2$. Ne consegue che tale livello imperturbato è risolto in due sottolivelli, separati in energia dalla quantità $\Delta E = \mu_B g_j B_z$. Il fattore-g di Landé risulta pari a

$$g_{1/2} = 1 + \frac{3/4 + 3/4}{3/2} = 2 \quad (2.75)$$

e quindi si ottiene una separazione energetica tra i due sottolivelli pari a

$$\Delta E = 2\mu_B B_z = 5.788 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (2.76)$$

3. Il momento di dipolo elettrico indotto sullo stato $1s$ è pari a

$$d_{\text{elec}}^{1s} = \frac{9}{2} (4\pi\epsilon_0) a_0^3 E_z \quad (2.77)$$

pertanto

$$\begin{aligned} E_z &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{9a_0^3} d_{\text{elec}}^{1s} \right) = 8.98755 \cdot 10^9 \frac{\text{N m}^2}{\text{C}^2} \frac{2 \cdot 1.60217663 \cdot 10^{-22} \cdot 10^{-10} \text{ C m}}{9 \cdot (5.291772109 \cdot 10^{-11})^3 \text{ m}^3} \\ &= 2.159 \cdot 10^8 \text{ V m}^{-1} \end{aligned} \quad (2.78)$$

Soluzione del Problema 46

1. Per un atomo di idrogeno, l'energia corrispondente al numero quantico principale n vale

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \text{ eV} \frac{1}{n^2} \quad (2.79)$$

e, pertanto, la transizione proposta comporta una perdita di energia da parte dell'atomo pari a

$$E_2 - E_1 = \frac{3}{4} \cdot 13.6 \text{ eV} = 10.2 \text{ eV} \quad (2.80)$$

tramite la quale si calcola immediatamente la lunghezza d'onda del fotone emesso

$$\lambda_{2 \rightarrow 1} = \frac{hc}{(E_2 - E_1)} = 121.6 \text{ nm} \quad (2.81)$$

2. L'effetto Zeeman anomalo determina la suddivisione dei livelli $1^2 S_{1/2}$, $2^2 S_{1/2}$ e $2^2 P_{3/2}$ rispettivamente in 2, 2 e 4 sottolivelli. Pertanto la transizione imperturbata $n = 2 \rightarrow n = 1$ si suddivide in 12 sottotransizioni perché si hanno 6 possibili stati di partenza e 2 possibili stati di arrivo.

L'unico stato con $n = 2$ interessato da spin-orbita è ovviamente solo lo stato P , quello cioè per cui $l = 1$. Poiché l'energia di interazione spin-orbita si scrive come

$$E_{\text{so}} = \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi(r) \rangle [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (2.82)$$

possiamo calcolare

$$\begin{aligned} \text{per } j = 3/2 \quad E_{\text{so}} &= \frac{1}{2} \hbar^2 \langle \xi(r) \rangle \\ \text{per } j = 1/2 \quad E_{\text{so}} &= -\hbar^2 \langle \xi(r) \rangle \end{aligned} \quad (2.83)$$

e l'apertura è pari alla differenza tra i suddetti valori

$$\Delta = \frac{3}{2} \hbar^2 \langle \xi(r) \rangle = 0.045 \text{ meV} \quad (2.84)$$

Soluzione del Problema 47

1. Nel caso di un atomo idrogenoide con carica nucleare Z , l'energia dell'autostato n -esimo è dato dalla formula

$$E_n = -Z^2 (13.6 \text{ eV}) \frac{1}{n^2} \quad (2.85)$$

Pertanto, ricordando la relazione che lega l'energia E di un fotone alla sua lunghezza d'onda λ , $E = hc/\lambda$, si ricava

$$\Delta E = (-13.6 \text{ eV}) Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - 1 \right) = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.86)$$

Sostituendo i valori $Z = 4$ e $\lambda = 51.2 \text{ nm}$ si ricava immediatamente $n_f = 3$

2. Se l'elettrone si trova nel livello $2s$ del catione Be^{3+} , allora il momento angolare totale J corrisponde con S , poiché $L = 0$. Pertanto il contributo all'energia dovuto alla perturbazione introdotta dal campo di induzione si scrive come

$$E_{\text{mag}} = \mu_B (m_l + 2m_s) B_z = \pm \mu_B B_z \quad (2.87)$$

da cui si vede immediatamente che il numero N di sottolivelli è $N = 2$

3. L'entità della correzione all'energia dello stato $n = 1$ dovuta alla struttura fine è data da:

$$\Delta E = \frac{mc^2 \alpha^2 Z^4}{2n^3} \left[\frac{3}{4n} - \frac{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)n^2} \right] \quad (2.88)$$

dove m è la massa ridotta dell'elettrone e del nucleo, α è la costante di struttura fine, j è il momento angolare totale dell'elettrone e del nucleo, s è lo spin dell'elettrone, l è il momento angolare orbitale dell'elettrone e n è il numero quantico principale. Per l'atomo idrogenoide con $Z = 3$ e $n = 1$, abbiamo $j = \frac{1}{2}$, $s = \frac{1}{2}$ e $l = 0$. Sostituendo i valori numerici, si ottiene immediatamente che l'entità della correzione all'energia dello stato $n = 1$ dovuta alla struttura fine è di 2.46 eV .

Soluzione del Problema 48

1. L'energia del fotone emesso nella transizione $n = 5 \rightarrow n = 4$ è pari a

$$\varepsilon = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{25} \right) = 0.306 \text{ eV} \quad (2.89)$$

la lunghezza d'onda λ corrispondente è $\lambda = hc/\varepsilon = 4041.51 \text{ nm}$

2. Se $n = 2, l = 1$, si hanno due possibili stati, rispettivamente con momento angolare totale $j = 1/2$ e $j = 3/2$.

- (a) Nel caso $j = 1/2$ il numero di valori che m_j può assumere è 2, quindi si hanno due sottolivelli. Poiché il fattore g è pari a

$$g_{1/2} = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} = 2/3 \quad (2.90)$$

si ha quindi una separazione tra sottolivelli pari $2\mu_B B_z/3 = 0.385 \text{ meV}$.

- (b) Nel caso $j = 3/2$ il numero di valori che m_j può assumere è 4, quindi si hanno quattro sottolivelli. Poiché in questo caso il fattore g è pari a $4/3$, la separazione è pari a $4\mu_B B_z/3 = 0.77 \text{ meV}$.

3. Trattando perturbativamente l'effetto Stark, si dimostra che l'atomo acquista momento di dipolo elettrico pari a

$$d_{\text{elec}}^{1s} = 18\pi\epsilon_0 a_0^3 E_z = 7.42 \cdot 10^{-37} \text{ C} \cdot \text{m} \quad (2.91)$$

Soluzione del Problema 49

1. L'energia della transizione in assenza di campo si può calcolare mediante il modello di Bohr come

$$\Delta E = 122.4 \text{ eV} \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 17 \text{ eV} \quad (2.92)$$

2. Lo stato $2p$ ha numeri quantici $n = 2, l = 1$ mentre $s = 1/2$. Pertanto la variazione ΔE^{PB} in energia del livello per effetto Paschen-Back si calcola come

$$\Delta E^{\text{PB}} = \langle \zeta(r) \rangle \hbar^2 m_l m_s \quad (2.93)$$

dove $\zeta(r)$, la costante di accoppiamento spin-orbita, è data da

$$\langle \zeta(r) \rangle = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left(\frac{Z^4 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \right) \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} = 3.523 \cdot 10^{46} \text{ kg}^{-1} \text{m}^{-2} \quad (2.94)$$

I possibili valori di m_l sono $\pm 1, 0$ e quelli di $m_s = \pm 1/2$: quindi l'unica variazione non nulla è quella che corrisponde a $m_l = \pm 1$ e $m_s = 1/2$ che in modulo si calcola pari a

$$|\Delta E^{\text{PB}}| = \langle \zeta(r) \rangle \hbar^2 m_l m_s = 2.44 \text{ meV} \cdot 1 \cdot 1/2 = 1.22 \text{ meV} \quad (2.95)$$

3. Per la risoluzione di questo punto, è sufficiente disegnare i vettori \mathbf{L} e \mathbf{S} e chiarire che essi precedono indipendentemente attorno a \mathbf{B} .

Soluzione del Problema 50

1. L'atomo è isoelettronico all'idrogeno, ma con $Z = 3$. Pertanto si può applicare il modello di Bohr per calcolare l'energia del fotone emesso nella transizione $n = 2 \rightarrow n = 1$ e si ha

$$\varepsilon = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{4} - 1 \right) = 91.8 \text{ eV} \quad (2.96)$$

la lunghezza d'onda λ corrispondente è $\lambda = hc/\varepsilon = 13.5 \text{ nm}$

2. La transizione è di dipolo elettrico, quindi si deve avere $\Delta l = 1$: poiché il livello di arrivo non può che avere $l = 0$, il livello di partenza deve avere $l = 1$. Quindi il livello di arrivo ha $j = 1/2$ mentre per il livello di partenza si hanno due possibili stati, con momento angolare totale $j = 1/2$ e $j = 3/2$.

Nel caso $j = 1/2$ il numero di valori che m_j può assumere è 2, quindi si hanno due sottolivelli, nel caso $j = 3/2$, invece, m_j può assumere 4 valori, a ciascuno dei quali corrisponde un sottolivello.

Si deduce immediatamente che il numero di sottotransizioni è $N = 12$

3. Poiché il fattore g_j di Landé per il livello $n = 1$ è pari a

$$g_{1/2} = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} = 2 \quad (2.97)$$

si ha una separazione tra sottolivelli pari

$$\Delta = 2\mu_B B_z = 0.12 \text{ meV} \quad (2.98)$$

da cui si ricava $B_z = 1.04 \text{ T}$.

Soluzione del Problema 51

L'effetto Stark è detto *quadratico* per lo stato fondamentale dell'idrogeno poiché solo per esso la correzione all'energia da apportare per tenere conto dell'azione del campo elettrostatico perturbante contiene il quadrato del modulo del campo elettrico, ovvero

$$\Delta E_{1s}^{(2)} = -\frac{9}{4}(4\pi\epsilon_0)a_0^3 E_z^2 \quad (2.99)$$

Tale dipendenza ha scaturigine dalla cancellazione della correzione al prim'ordine per lo stato $1s$, spiegabile considerando la parità della funzione d'onda.

Per tutti gli stati eccitati, ovvero con $n > 1$, tale cancellazione del termine al prim'ordine dello sviluppo perturbativo, invece, non si verifica e ne risulta una dipendenza lineare dell'effetto Stark dal modulo del campo elettrostatico (da cui il nome di effetto Stark lineare).

Soluzione del Problema 52

Il magnetone di Bohr è una grandezza fisica, formalmente definita in termini della carica elementare e , della costante di Planck ridotta \hbar e della massa a riposo elettronica m_e

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.100)$$

Ha le dimensioni di un momento di dipolo magnetico e assume il valore di $9.27 \cdot 10^{24} \text{ J T}^{-1}$.

Soluzione del Problema 53

Le notazioni riportate sono dette *notazioni spettroscopiche*. Descrivono lo stato elettronico in termini di numeri quantici e assumono la forma generale

$$n^{(2S+1)}L_J \quad (2.101)$$

dove n è il numero quantico principale, S lo spin, L il momento angolare orbitale e J il momento angolare totale. Tutte le informazioni ricavabili sono riportate in Tabella 2.6.

La notazione corrispondente ad uno stato fisicamente vietato è $1^2S_{5/2}$ perché non potrà mai aversi, in un atomo idrogenoide, momento angolare totale diverso da $J = 1/2$ nello stato fondamentale ($n = 1$).

Soluzione del Problema 54

Se si indica con $d = 1.265 \text{ nm}$ la distanza tra le due cariche, l'atomo di idrogeno verrà a trovarsi ad una distanza r da ciascuna di esse tale che $d = 2r$.

Tracciato l'asse z sulla retta passante per le due cariche, il modulo del campo elettrico E agente sull'atomo di idrogeno si scrive come

$$|\mathbf{E}| = E_z = \frac{2e}{\pi\epsilon_0 d^2} = 7.20 \cdot 10^9 \text{ V m}^{-1} \quad (2.102)$$

Tabella 2.6: Informazioni sui numeri quantici ricavabili a partire dalla notazione spettroscopica

notazione	n	L	S	J
$3^2S_{1/2}$	3	0	1/2	1/2
$7^2P_{3/2}$	7	1	1/2	3/2
$3^2P_{1/2}$	3	1	1/2	1/2
$3^2D_{5/2}$	3	2	1/2	5/2
$1^2S_{5/2}$	1	0	1/2	5/2
$7^2D_{5/2}$	7	2	1/2	5/2
$2^2D_{1/2}$	2	2	1/2	1/2

Lo stato $2s$ dell'idrogeno ha numero quantico principale maggiore di 1: si avrà quindi effetto Stark lineare, che rimuove parzialmente la degenerazione del livello $n = 2$ risolvendolo in tre autostati ϕ_1 , ϕ_2 e ϕ_3 , combinazioni lineari dei 4 autostati ψ con $n = 2$ dell'atomo di idrogeno imperturbato

$$\begin{aligned}\phi_1 &= (2)^{-\frac{1}{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}) \\ \phi_2 &= \psi_{2,1,\pm 1} \\ \phi_3 &= (2)^{-\frac{1}{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})\end{aligned}\quad (2.103)$$

Si ha quindi che lo stato $2s$ non è più, in presenza di campo elettrostatico esterno, un autostato. Si vede, invece, che gli orbitali $2p$ con $m = \pm 1$ restano autostati e hanno energia invariata. Pertanto, un elettrone inizialmente accomodato su $2s$ potrà trovarsi o in ϕ_1 o in ϕ_3 , che sono traslati in energia rispetto al caso imperturbato di un ammontare $\Delta\epsilon$ pari a

$$\Delta\epsilon = 3ea_0E_z = 1.83 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1.14 \text{ eV} \quad (2.104)$$

Ricordando che nel caso imperturbato l'energia del secondo livello, ovvero $E_2^{(0)}$, è data da

$$E_2^{(0)} = -13.6 \text{ eV} \cdot \left(\frac{1}{2^2}\right) = -3.40 \text{ eV} \quad (2.105)$$

si ha quindi il seguente quadro generale

$$\begin{aligned}E(\phi_1) &= -2.26 \text{ eV} \\ E(\phi_2) &= -3.40 \text{ eV} \\ E(\phi_3) &= -4.54 \text{ eV}\end{aligned}\quad (2.106)$$

Soluzione del Problema 55

Per un atomo idrogenoide con carica nucleare Z , la separazione in energia $\Delta\epsilon$ tra le tre righe in cui si risolve lo stato $n = 2$ è pari a

$$\Delta\epsilon = 3e \left(\frac{a_0}{Z}\right) E_z \quad (2.107)$$

Nel caso in esame, poiché $Z = 2$ e $\Delta\epsilon = 3k_B T$, è immediato ricavare il modulo del campo elettrostatico per un generico valore di T espresso in Kelvin

$$E_z = \frac{2k_B T}{ea_0} = [(3.26 \cdot 10^6) \cdot T] \text{ V m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (2.108)$$

Procedendo ora alla sostituzione dei valori numerici, si ottiene

$$\begin{aligned}E_z(1200 \text{ K}) &= 3.91 \cdot 10^9 \text{ V m}^{-1} \\ E_z(300 \text{ K}) &= 9.78 \cdot 10^8 \text{ V m}^{-1}\end{aligned}\quad (2.109)$$

Soluzione del Problema 56

Per lo stato $1s$ si manifesta l'effetto Zeeman quadratico, che determina un abbassamento dell'energia, rispetto al caso imperturbato, dato da

$$\Delta E_{1s}^{(2)} = -\frac{9}{4}(4\pi\epsilon_0)a_0^3 E_z^2 \quad (2.110)$$

Si osserva immediatamente che nessuna delle grandezze coinvolte dipende dalla temperatura: fissato il valore del campo, come richiesto nel testo, a $E_z = 3.91 \cdot 10^9 \text{ V m}^{-1}$ si ottiene

$$\Delta E_{1s}^{(2)} = -5.67 \cdot 10^{-22} \text{ J} = -3.54 \text{ meV} \quad (2.111)$$

Soluzione del Problema 57

Nell'atomo di idrogeno, la correzione di struttura fine per un livello con numero quantico principale n e momento angolare totale j è data da

$$\Delta E_{\text{rel}}^{nj} = -|E_n|\alpha^2 \underbrace{\frac{1}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right)}_{\Xi(n,j)} \quad (2.112)$$

Poiché la terza riga di Balmer è dovuta a transizioni $n = 2 \leftrightarrow n = 5$, occorre calcolare le energie e tutte le correzioni per i livelli $n = 2$ e $n = 5$.

Il calcolo delle energie imperturbate dei livelli considerati è immediato

$$E_2 = -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{4} = -3.40 \text{ eV} \quad ; \quad E_5 = -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{25} = -0.544 \text{ eV} \quad (2.113)$$

Per quanto riguarda i valori di j , si ha che

1. lo stato $n = 2$ ammette $l = 0, 1$. Pertanto per esso si ha $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$;
2. lo stato $n = 5$ ammette $l = 0, 1, 2, 3, 4$. Pertanto per esso si ha $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$

Si procede quindi al calcolo della funzione $\Xi(n, j)$ definita in Eq. (2.112) per tutte le possibili coppie di valori simultaneamente ammissibili, ottenendo

$$\begin{aligned} \Xi\left(2, \frac{1}{2}\right) &= \frac{5}{16}; & \Xi\left(2, \frac{3}{2}\right) &= \frac{1}{16}; \\ \Xi\left(5, \frac{1}{2}\right) &= \frac{17}{100}; & \Xi\left(5, \frac{3}{2}\right) &= \frac{7}{100}; & \Xi\left(5, \frac{5}{2}\right) &= \frac{11}{300}; \\ \Xi\left(5, \frac{7}{2}\right) &= \frac{1}{50}; & \Xi\left(5, \frac{9}{2}\right) &= \frac{1}{100} \end{aligned} \quad (2.114)$$

Classificando tutti i possibili casi in Tabella 2.7, si evince che per effetto delle correzioni di struttura fine la terza riga di Balmer risulta essere la somma di 10 transizioni che avvengono tra 7 sottolivelli.

Tabella 2.7: Correzioni di struttura fine ottenuti per gli stati $n = 2$ e $n = 5$ dell'idrogeno

n	l	j	$\Xi(n, j)$
2	0,1	1/2	5/16
2	1	3/2	1/16
5	0,1,2,3,4	1/2	17/100
5	1,2,3,4	3/2	7/100
5	2,3,4	5/2	11/300
5	3,4	7/2	1/50
5	4	9/2	1/100

Il sottolivello coinvolto nella transizione $n = 2 \leftrightarrow n = 5$ a minima energia è $n = 2, j = 1/2$ mentre quello con la massima energia è $n = 5, j = 9/2$. Le rispettive energie sono

$$E_{2,1/2} = -|E_2| \left(1 + \alpha^2 \Xi \left(2, \frac{1}{2} \right) \right) = -3.40 \text{ eV} \cdot \left(1 + \frac{5}{2192} \right) = -3.41 \text{ eV} \quad (2.115)$$

$$E_{5,9/2} = -|E_5| \left(1 + \alpha^2 \Xi \left(5, \frac{9}{2} \right) \right) = -0.544 \text{ eV} \cdot \left(1 + \frac{1}{13700} \right) = -0.544 \text{ eV}$$

Soluzione del Problema 58

Il modulo del campo di induzione magnetica \mathbf{B} , sperimentato dall'atomo di idrogeno è pari a

$$B = \mu_0 ni = 0.100 \text{ T} \quad (2.116)$$

Si può stimare facilmente che il campo di induzione magnetica atomico è dell'ordine di 12.5 T: si osserva quindi che il rapporto tra campo perturbante e campo intrinseco è circa l'8%. Si può quindi assumere di essere in regime di campo debole e si manifesta quindi l'effetto Zeeman anomalo. Il campo all'interno del solenoide è uniforme e si assume quindi che l'asse z sia parallelo al campo \mathbf{B} , ovvero $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{k}}$.

Ricordando che in regime di campo debole, in virtù dell'accoppiamento spin-orbita, si assiste al moto precessionale del momento angolare totale \mathbf{J} , si è visto che la correzione all'energia è pari a

$$E_{\text{mag}} = \mu_B g_j m_j B_z \quad (2.117)$$

dove μ_B è il magnetone di Bohr, g_j il fattore-g di Landé

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (2.118)$$

In un atomo idrogenoide la formula può essere notevolmente semplificata perché $s = 1/2$ e $j = l + 1/2$. Pertanto si può scrivere

$$g_j = 1 + \frac{1}{2j} \quad (2.119)$$

Lo stato $n = 3$ ammette tre possibili valori di j , $j = 1/2$, $j = 3/2$ e $j = 5/2$: costruendo tutti i fattori di Landé come in Tabella 2.8 si osserva che

Tabella 2.8: Calcolo dei fattori-g di Landé per $n = 3$

sottolivello	g_j
$3^2S_{1/2}$	2
$3^2P_{1/2}$	2
$3^2P_{3/2}$	4/3
$3^2D_{1/2}$	2
$3^2D_{3/2}$	4/3
$3^2D_{5/2}$	6/5

1. i livelli $3^2S_{1/2}$; $3^2P_{1/2}$; $3^2D_{1/2}$, si risolvono in due sottolivelli (corrispondenti ai $m_j = \pm 1/2$). In ogni caso, i sottolivelli sono separati da un'energia di $2\mu_B B_z = 11.6 \text{ eV}$;
2. i livelli $3^2P_{3/2}$; $3^2D_{3/2}$ si risolvono in quattro sottolivelli (corrispondenti ai quattro possibili valori $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$). L'apertura totale di ciascun livello (la differenza in energia tra il sottolivello più energetico e quello meno energetico) è pari a $4\mu_B B_z = 23.15 \text{ eV}$;
3. il livello $3^2D_{5/2}$ si risolve in sei sottolivelli, dai sei valori di $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$. L'apertura totale del livello è pari a $6\mu_B B_z = 34.73 \text{ eV}$.

Il numero totale di sottolivelli emersi a causa dell'effetto Zeeman anomalo è dunque $3 \times 2 + 2 \times 4 + 6 = 20$.

Se il solenoide avesse 2000 avvolgimenti per centimetro di lunghezza e fosse percorso da una corrente di 10 A, il campo di induzione sarebbe pari a

$$B'_z = n\mu_0 i = 2.51 \text{ T} \quad (2.120)$$

Il rapporto tra campo perturbante e campo intrinseco sarebbe allora praticamente del 20% e si assisterebbe verosimilmente al manifestarsi dell'effetto Paschen-Back.

Il termine di accoppiamento spin-orbita sarebbe allora trascurabile e si utilizzerebbe la correzione all'energia data dalla formula

$$E_{\text{mag}} = \mu_B(m_l + 2m_s)B'_z \quad (2.121)$$

Nello stato $n = 3$, tenuto conto che $l = 0, \pm 1, \pm 2$ e dunque i valori di m_l spaziano tra -2 e $+2$, si otterrebbe il quadro complessivo riassunto in Tabella 2.9.

Soluzione del Problema 59

Il valore di aspettazione della costante di accoppiamento spin-orbita in un atomo di idrogeno per un generico stato (n, l) si esprime come

$$\langle \zeta(r) \rangle = \frac{1}{2m_e c^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{a_0^3} \frac{1}{n^3(l+1)} \frac{1}{(l+1\frac{1}{2})} = \frac{1.044 \cdot 10^{46}}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})} \text{ kg}^{-1}\text{m}^{-2} \quad (2.122)$$

Tabella 2.9: Correzioni ai livelli in caso di effetto Paschen-Back in unità di $\mu_B B'_z = 0.1453 \text{ meV}$

l	m_l	m_s	$E_{\text{mag}}(\mu_B B'_z)$
0	0	$\pm 1/2$	± 1
1	-1	$\pm 1/2$	-2, 0
1	0	$\pm 1/2$	-1, +1
1	+1	$\pm 1/2$	0, +2
2	-2	$\pm 1/2$	-3, -1
2	-1	$\pm 1/2$	-2, 0
2	0	$\pm 1/2$	-1, +1
2	+1	$\pm 1/2$	0, 2
2	+2	$\pm 1/2$	1, 3

Chiaramente, fissato uno specifico numero quantico principale n , la costante di accoppiamento potrà assumere esattamente n valori poiché l è compreso tra 0 e $n - 1$.

Nello stato $n = 3$ si ha

$$\begin{aligned}
 \langle \zeta \rangle &= 7.73 \cdot 10^{44} & l = 0 \\
 \langle \zeta \rangle &= 1.29 \cdot 10^{44} & l = 1 \\
 \langle \zeta \rangle &= 5.15 \cdot 10^{43} & l = 2
 \end{aligned}
 \tag{2.123}$$

Per confronto, nello stato $1s$ ($n = l = 0$) si ha $\langle \zeta \rangle = 2.09 \cdot 10^{46}$, ampiamente superiore a qualunque valore dello stato $n = 3$.

2.2 Interazione radiazione-materia

2.2.1 Problemi

Problema 60

Nell'ambito della teoria elementare per l'interazione radiazione-materia si è soliti approssimare il potenziale vettore del campo elettromagnetico come

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.124)$$

con

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.125)$$

Stimare l'entità dell'errore che viene commesso nei casi in cui l'onda monocromatica incidente sia

1. nella regione delle microonde;
2. nella regione della luce visibile;
3. nella regione dei raggi X.

Problema 61

Una sorgente armonica e monocromatica di luce violetta ($\lambda = 380 \text{ nm}$) emette isotropicamente una potenza totale di 100 W. Il fronte d'onda emesso eccita un atomo di idrogeno neutro che si trova a 10 m di distanza dalla sorgente.

Si dia un argomento numerico che giustifichi l'approssimazione di onda piana. Si calcoli, quindi,

1. l'ampiezza dei campi \mathbf{E} e \mathbf{B} esperiti dall'atomo di idrogeno;
2. la potenza media irradiata sull'atomo di idrogeno;
3. il numero di fotoni al secondo che giungono sull'atomo di idrogeno;
4. il rapporto tra il campo perturbante \mathbf{E}' e il campo atomico \mathbf{E}_0 .

Problema 62

Calcolare il coefficiente di emissione stimolata e di emissione spontanea relativi alla prima riga di Balmer di un atomo di idrogeno.

Problema 63

Calcolare il momento di dipolo elettrico per la transizione relativa alla prima riga di Balmer, esprimendo il risultato in unità SI e in unità ($e \cdot \text{\AA}$), cioè carica elementare moltiplicata per 1 Angstrom.

Problema 64

Stimare quante transizioni $n = 2 \rightarrow n = 3$ al secondo ci si attendono per un atomo di idrogeno all'interno di una cavità di corpo nero a $T_1 = 1000$ K e quante per $T_2 = 300$ K.

Problema 65

Determinare quali delle transizioni in Tabella 2.10 sono di dipolo elettrico (D.E.), di dipolo magnetico (D.M.) o di quadrupolo elettrico (Q.E.), giustificando la risposta.

stato iniziale	stato finale
4s	2p
4f	3d
2s	1s
4s	2s
1s	3p
1s	3s
3d	1s

Tabella 2.10: Stato iniziale e finale delle transizioni proposte nel Problema 65

Problema 66

Un sistema a due livelli con separazione ΔE pari all'energia associata alla seconda riga di Balmer, è all'equilibrio. Posto $\beta = (k_B T)^{-1}$, calcolare la probabilità di occupazione classica (alla Boltzmann) $p(\epsilon) \propto e^{-\beta\epsilon}$ per $T_1 = 1000$ K e $T_2 = 300$ K

Problema 67

Stimare il tempo di decadimento τ associato alla prima riga di Balmer.

Problema 68

Un sistema atomico a due livelli non degeneri è governato dalla statistica di Boltzmann e ha una separazione in energia ΔE pari a quella del fotone associato alla prima riga della serie di Balmer dell'idrogeno. Calcolare:

1. il valore di ΔE espresso in elettronvolt e in Joule;
2. il numero di occupazione¹ $\langle n \rangle$ del livello a energia superiore quando la temperatura del sistema è pari a $T = 835$ K;
3. il numero medio di transizioni di assorbimento stimolato per unità di tempo che si verificano in ciascun atomo se il coefficiente di emissione stimolata è $B_{12}^{\nu} =$

¹Si ricorda che il numero di occupazione di un certo livello energetico è dato dal rapporto tra il numero di sistemi che occupano tale livello e il numero totale di livelli.

$2.15 \cdot 10^{-23} \text{ m kg}^{-1}$, assumendo che il sistema sia all'interno di una cavità di corpo nero a $T = 300 \text{ K}$.

2.2.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 60

Il potenziale vettore scritto in forma di onda piana ha la forma

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.126)$$

che può eventualmente porsi come

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega t} \quad (2.127)$$

Ricordando che lo sviluppo in serie di una funzione con variabile complessa z nell'intorno circolare di raggio r di z_0 è dato da

$$f(z) = \sum_{j=0}^k \frac{f^{(j)}(z_0)}{j!} (z - z_0)^j + R_k(z) \quad (2.128)$$

dove $R_k(z)$ è il resto espresso dall'integrale di linea sulla curva γ che circonda z_0 e tutta contenuta nella regione di analiticità di $f(z)$

$$R_k(z) = \frac{(z - z_0)^{k+1}}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{f(\zeta) d\zeta}{(\zeta - z_0)^{k+1} (\zeta - z)} \quad (2.129)$$

Nel caso specifico dell'esponenziale complesso sviluppato attorno a $z_0 = 0$, l'Eq. (2.129) permette di concludere che il resto può essere maggiorato da

$$\left| e^z - \sum_{j=0}^k \frac{z^j}{j!} \right| \leq \frac{|z|^{k+1}}{(k+1)!} \max\{1, \operatorname{Re}(z)\} \quad (2.130)$$

Quindi, nel caso in esame e troncando a ordine zero, l'errore sarà inferiore a $|z| = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$.

Poiché un atomo ha delle dimensioni tipiche dell'ordine del raggio di Bohr ($\sim 10^{-10}$ m), si hanno i seguenti errori massimi di troncamento

$$\begin{aligned} \epsilon_{\max} = kr &= \frac{2\pi}{10^{-2} \text{ m}} \cdot 10^{-10} \text{ m} = 6.28 \cdot 10^{-8} && \text{per le microonde} \\ \epsilon_{\max} = kr &= \frac{2\pi}{10^{-6} \text{ m}} \cdot 10^{-10} \text{ m} = 6.28 \cdot 10^{-4} && \text{per luce visibile} \\ \epsilon_{\max} = kr &= \frac{2\pi}{10^{-10} \text{ m}} \cdot 10^{-10} \text{ m} = 6.28 && \text{per raggi X} \end{aligned} \quad (2.131)$$

Emerge chiaramente che nel caso dei raggi X l'errore supera il valore a ordine zero, cioè 1. Non si potrà, quindi, per radiazione di quel tipo troncato lo sviluppo a ordine zero.

Soluzione del Problema 61

Si osserva preliminarmente che, emettendo la sorgente isotropicamente, la soluzione di elezione è un fronte d'onda sferico che si può ricavare dalle equazioni di Maxwell nel vuoto

$$\nabla \mathbf{E} = 0 \quad ; \quad \nabla \mathbf{B} = 0 \quad ; \quad \nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad ; \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.132)$$

unitamente alle definizioni del potenziale vettore e del potenziale scalare

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad ; \quad \mathbf{E} = -\nabla\phi \quad (2.133)$$

Si ha allora che

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla\mathbf{A}) - \nabla^2\mathbf{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.134)$$

e, d'altronde,

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \mathbf{0} \quad (2.135)$$

cioé

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla\phi \quad (2.136)$$

Sostituendo la definizione di \mathbf{E} ottenuta in Eq. (2.136) in Eq. (2.134) si ottiene

$$\nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \underbrace{\nabla \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla\mathbf{A} \right)}_{=0 \text{ (in gauge di Lorentz)}} \quad (2.137)$$

Quindi il potenziale vettore \mathbf{A} obbedisce all'equazione d'onda.

D'altra parte, dalle equazioni di Maxwell combinate con la definizione in Eq. (2.136) si ha pure che

$$\begin{aligned} \nabla\mathbf{E} &= \nabla \left(-\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla\phi \right) = \mathbf{0} \\ -\nabla^2\phi - \frac{\partial}{\partial t} \nabla\mathbf{A} &= \mathbf{0} \end{aligned} \quad (2.138)$$

La gauge di Lorentz prescrive però che $-\nabla\mathbf{A} = c^{-2}(\partial_t\phi)$ quindi

$$\nabla^2\phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} = 0 \quad (2.139)$$

e quindi anche ϕ obbedisce all'equazione d'onda. Poiché si tratta di un'onda armonica monocromatica, si scrivono i potenziali come

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{1}{2} \left(\psi e^{-i\omega t} + \psi^* e^{i\omega t} \right) \\ \mathbf{A} &= \frac{1}{2} \left(\mathbf{a} e^{-i\omega t} + \mathbf{a}^* e^{i\omega t} \right) \end{aligned} \quad (2.140)$$

che semplificano le rispettive equazioni d'onda. Difatti, posto $k = \omega c^{-1}$

$$\nabla^2\mathbf{a} + k^2\mathbf{a} = \mathbf{0} \quad ; \quad \nabla^2\psi + k^2\psi = 0 \quad (2.141)$$

Si noti che la risoluzione della sola equazione in ψ garantisce la totale risoluzione del problema, perché sussiste, in virtù del gauge di Lorentz, il vincolo

$$\nabla\mathbf{a} = \frac{ik}{c}\psi \quad (2.142)$$

É altresì interessante notare che le soluzioni dell'equazione differenziale (detta anche *equazione di Helmholtz*)

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (2.143)$$

espresse in un sistema di coordinate polari sferiche corrispondono alla soluzione dell'equazione di Schrödinger per una buca di potenziale sferica.

Si ha, in ogni caso, che la soluzione si lascia esprimere come

$$\psi(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} h_l^{(1)}(kr) P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\phi} \quad (2.144)$$

essendo i coefficienti dello sviluppo c_{lm} fissati dalle condizioni al contorno. La funzione speciale $h_l^{(1)}(kr)$ è invece la funzione sferica di Hankel del primo tipo che si scrive come combinazione lineare delle funzioni di Bessel e Neumann

$$h_l^{(1)}(kr) = j_l(kr) + in_l(kr) \quad (2.145)$$

Ad una distanza di $r = 10$ m, per della luce violetta (avente, come specificato, $\lambda = 380$ nm) si ha che $kr = 1.653 \cdot 10^8$. Si può dunque sostituire al valore puntuale della funzione di Hankel il suo comportamento asintotico, che vale

$$h_l^{(1)}(kr) \sim -i \frac{e^{i(kr - l\frac{\pi}{2})}}{kr} \quad (2.146)$$

da cui si deduce

$$\phi \sim \frac{e^{-i(kr - \omega t)}}{kr} \quad (2.147)$$

che contiene sia il termine oscillante dovuto alla propagazione sia il fattore $1/r$ che garantisce la conservazione dell'energia. Ma nell'attraversare una distanza pari allo spessore atomico δ ($\sim 10^{-10}$ m) è palese che tale termine può assumersi costante. Infatti

$$\frac{1}{r} - \frac{1}{r + \delta} \simeq \frac{1}{r} - \frac{1}{r} \left(1 - \frac{\delta}{r}\right) = \frac{\delta}{r^2} \simeq 0 \quad (2.148)$$

É stato così fornito un argomento a favore dell'approssimazione di onda piana.

Avendo posto su un solido fondamento l'approssimazione, è sufficiente ora ricordare che il modulo del vettore di Poynting, diretto radialmente, può scriversi come sia in termini di intensità dell'onda sia del campo elettrico e di induzione magnetica

$$S = I = \frac{|\mathbf{E} \times \mathbf{B}|}{\mu_0} = \frac{1}{2} \frac{1}{Z_0} \langle E^2 \rangle \quad (2.149)$$

dove Z_0 è l'impedenza caratteristica del vuoto, pari a 377Ω mentre $\langle E^2 \rangle$ è il quadrato del modulo del campo elettrico. Da notare, infine, il fattore $1/2$ emerge dalla media temporale dell'onda armonica.

Si ha quindi

$$\frac{100 \text{ W}}{4\pi(10 \text{ m})^2} = \frac{1}{2 \cdot 377 \Omega} E^2 \quad (2.150)$$

da cui $E = 77.46 \text{ V m}^{-1}$ mentre il modulo di B è dato da

$$B = \frac{E}{c} = 2.58 \cdot 10^{-8} \text{ T} \quad (2.151)$$

La potenza mediata sul tempo che si riversa sull'atomo di idrogeno è invece pari a

$$P = I\Sigma = \pi a_0^2 I = \frac{1}{16} \cdot 10^{-18} \text{ W} = \frac{1}{(1.6)^2} \frac{\text{eV}}{\text{s}} \quad (2.152)$$

Il numero di fotoni per unità di tempo dN/dt si ricava facilmente ricordando che

$$P = \frac{dE}{dt} = \frac{dN h \nu}{dt} = \frac{dN}{dt} \cdot (3.263 \text{ eV}) \quad (2.153)$$

da cui $dN/dt = 0.12 \text{ s}^{-1}$.

Poiché il campo elettrico atomico, in modulo, è dato da

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a_0^2} = 5.14 \cdot 10^{11} \frac{\text{V}}{\text{m}} \quad (2.154)$$

è palese che il rapporto tra campo perturbante e campo atomico è dell'ordine di $1.5 \cdot 10^{-10}$.

Soluzione del Problema 62

Il punto cardine attorno al quale ruota l'intera risoluzione è la valutazione dell'integrale presente nella formula per il coefficiente di emissione stimolata B_{21}^ω . Si ha infatti che

$$B_{21}^\omega = \frac{4\pi^3 e^2}{3\epsilon_0 h^2} \left| \int d\mathbf{r} \psi_2^* \mathbf{r} \psi_1 \right|^2 \quad (2.155)$$

dove ψ_2 è la funzione d'onda dello stato iniziale e ψ_1 la funzione d'onda dello stato finale.

La prima riga di Balmer (in emissione) è notoriamente prodotta dalla transizione tra $n = 3$ e $n = 2$: poiché le regole di selezione per il dipolo elettrico prescrivono $|\Delta l| = 1$ e $|\Delta m_l| = 0, 1$, restano aperti 3 possibili casi. Difatti, le tre transizioni

1. $3s \rightarrow 2p$;
2. $3p \rightarrow 2s$;
3. $3d \rightarrow 2p$.

soddisfano i vincoli prescritti.

Si mostra nel seguito, per ragioni pedagogiche, la sola risoluzione per il caso $3s \rightarrow 2p$ nei due sottocasi 1. $|\Delta m_l| = 1$ e 2. $|\Delta m_l| = 0$

1. Ricordando che $\rho = r a_0^{-1}$, si hanno le due funzioni d'onda

$$\begin{aligned} \psi_2 &= \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}} \quad (l = 0, m_l = 0) \\ \psi_1 &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \sin(\theta) e^{\pm i\phi} \quad (l = 1, m_l = \pm 1) \end{aligned} \quad (2.156)$$

cosicché occorre calcolare e sommare le tre componenti

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle &= \frac{1}{648\pi\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \times \\ &\times \int_0^\infty dr r^2 (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\frac{\rho}{3}} \begin{bmatrix} r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ r \cos(\theta) \end{bmatrix} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \sin(\theta) e^{\pm i\phi} \end{aligned} \quad (2.157)$$

Si osserva, prima di procedere al calcolo, che la componente z è nulla poiché compare l'integrale

$$\int_0^\pi d\theta \sin^2(\theta) \cos(\theta) = 0 \quad (2.158)$$

Si passa quindi alle componenti x e y .

Componente x :

$$\begin{aligned} &\left(\int_0^{2\pi} d\phi \cos(\phi) e^{\pm i\phi} \right) \left(\int_0^\pi d\theta \sin^3(\theta) \right) \left(\int_0^\infty dr r^3 (27\rho - 18\rho^2 + 2\rho^3) e^{-\frac{5\rho}{6}} \right) \\ &= \frac{4\pi}{3} \left(a_0^4 \int_0^\infty d\rho \rho^3 (27\rho - 18\rho^2 + 2\rho^3) e^{-\frac{5\rho}{6}} \right) \\ &= \frac{4\pi}{3} (322.486 a_0^4) \end{aligned} \quad (2.159)$$

dove l'integrale della parte radiale si è svolto riconducendo ciascun addendo alla funzione Gamma di Eulero

$$\int_0^\infty dx x^n e^{-x} = \Gamma(n+1) = n! \quad (2.160)$$

Nel caso del primo addendo si vede infatti che

$$\int_0^\infty d\rho 27\rho^4 e^{-\frac{5\rho}{6}} = 27 \left(\frac{6}{5} \right)^5 \int_0^\infty dx x^4 e^{-x} = 27 \left(\frac{6}{5} \right)^5 \cdot 4! \quad (2.161)$$

e quindi la somma vale

$$\begin{aligned} &27 \left(\frac{6}{5} \right)^5 \cdot 4! - 18 \left(\frac{6}{5} \right)^6 \cdot 5! + 2 \left(\frac{6}{5} \right)^7 \cdot 6! \\ &= \left(27 \cdot 24 - 18 \cdot \frac{6}{5} \cdot 120 + 2 \cdot \frac{36}{25} \cdot 720 \right) \left(\frac{6^5}{5^5} \right) \\ &= \frac{648}{5} \cdot \frac{6^5}{5^5} = \frac{5\,038\,848}{15\,625} = 322.486 \end{aligned} \quad (2.162)$$

Componente y:

Si può appurare immediatamente che l'integrale nella parte radiale e l'integrale sulla colatitudine sono invariati: quindi, facendo uso di quanto già ricavato,

$$\left(\int_0^{2\pi} d\phi \sin(\phi) e^{\pm i\phi} \right) \left(\int_0^{\pi} d\theta \sin^3(\theta) \right) \left(\int_0^{\infty} dr r^3 (27\rho - 18\rho^2 + 2\rho^3) e^{-\frac{5\rho}{6}} \right) \quad (2.163)$$

$$= \pm \frac{4\pi}{3} i \cdot 322.486 a_0^4$$

Si è quindi ottenuto

$$\langle \psi_2 | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle = \frac{1}{648\pi\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \frac{4\pi}{3} (322.486 a_0^4) (1 \pm i) = 0.383102 (1 \pm i) a_0 \quad (2.164)$$

pertanto il modulo quadro vale $0.293 a_0^2$.

2. Si analizza ora il caso $\Delta m_l = 0$, lasciando invariato lo stato iniziale e prendendo come stato finale

$$\psi_1 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \cos(\theta) \quad (l = 1, m_l = 0) \quad (2.165)$$

Ne consegue che

$$\langle \psi_2 | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle = \frac{1}{324\pi\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) \times \quad (2.166)$$

$$\times \int_0^{\infty} dr r^2 (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\frac{\rho}{2}} \begin{bmatrix} r \sin(\theta) \cos(\phi) \\ r \sin(\theta) \sin(\phi) \\ r \cos(\theta) \end{bmatrix} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \cos(\theta)$$

Stavolta ad essere nulle solo le componenti x e y , giacché contengono, rispettivamente, gli integrali

$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos(\phi) = 0 \quad ; \quad \int_0^{2\pi} d\phi \sin(\phi) = 0 \quad (2.167)$$

Si ha quindi che la Componente z vale

$$\left(\int_0^{2\pi} d\phi \right) \left(\int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) \cos^2(\theta) \right) \left(\int_0^{\infty} dr r^3 (27\rho - 18\rho^2 + 2\rho^3) e^{-\frac{5\rho}{6}} \right) \quad (2.168)$$

$$= \frac{4\pi}{3} \cdot 322.486 a_0^4$$

Si ha allora

$$\langle \psi_2 | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle = \frac{1}{324\pi\sqrt{6}} \frac{4\pi}{3} (322.486 a_0) = 0.541787 a_0 \quad (2.169)$$

e pertanto il modulo quadro vale $0.293 a_0^2$, esattamente uguale a quello del caso $|\Delta m_l| = 1$.

In entrambi i casi possibili per la transizione $3s \rightarrow 2p$, il coefficiente di emissione stimolata di ciascun canale di decadimento è pari a

$$B_{21}^\omega = \frac{4\pi^3}{3\epsilon_0 h^2} e^2 \cdot (0.293 a_0^2) = 2.21 \cdot 10^{20} \frac{\text{m}}{\text{kg}} \quad (2.170)$$

mentre quello di emissione spontanea vale, ricordando la relazione $B_{21}^\omega = 2\pi B_{21}^\nu$,

$$\begin{aligned} A_{21} &= \frac{8\pi h}{c^3} \nu_{12}^3 B_{21}^\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \nu_{12}^3 \frac{B_{21}^\omega}{2\pi} \\ &= (6.181 \cdot 10^{-58} \text{ kg s}^2 \text{ m}^{-1}) \cdot (4.571 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1})^3 \cdot \frac{2.21 \cdot 10^{20} \text{ m}}{2\pi \text{ kg}} \\ &= 2.07 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (2.171)$$

Soluzione del Problema 63

Utilizzando il valore di aspettazione $\langle r_{12} \rangle$ che è stato trovato nel Problema 62 si conclude che

$$d = e \langle r_{12} \rangle = (0.541787 \cdot 0.529) e\text{\AA} = 0.29 e\text{\AA} = 4.64 \cdot 10^{-30} \text{ m A s} \quad (2.172)$$

Soluzione del Problema 64

Il tasso specifico di transizioni che avvengono per emissione spontanea non è affatto influenzato dalla temperatura della cavità. Per il numero di transizioni che avvengono per emissione e assorbimento stimolati occorre invece calcolare

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (2.173)$$

per la frequenza ν_{21} associata alla transizione, ovvero

$$\nu_{21} = \frac{c}{\lambda_{21}} = \frac{3.0 \cdot 10^8}{656.3 \cdot 10^{-9}} \text{ s}^{-1} = 4.571 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad (2.174)$$

ottenendo

$$\begin{aligned} u(4.571 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, 1000 \text{ K}) &= (6.181 \cdot 10^{-58} \text{ kg s}^2 \text{ m}^{-1}) \frac{(4.571 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1})^3}{\exp\left(\frac{1.8891 \text{ eV}}{0.08617 \text{ eV}}\right) - 1} = \\ &= 1.78 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \end{aligned} \quad (2.175)$$

quindi

$$\begin{aligned}
 u(4.571 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, 300 \text{ K}) &= u(4.571 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, 1000 \text{ K}) \cdot \underbrace{\frac{\exp(\frac{1.8891 \text{ eV}}{0.08617 \text{ eV}}) - 1}{\exp(\frac{1.8891 \text{ eV}}{0.02585 \text{ eV}}) - 1}}_{6.1 \cdot 10^{-23}} \\
 &= 1.78 \cdot 6.1 \cdot 10^{-46} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \\
 &= 1.1 \cdot 10^{-45} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}
 \end{aligned}
 \tag{2.176}$$

si ha, per sostituzione,

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \right|_{1000 \text{ K}} &= u(\nu_{12}, 1000 \text{ K}) \cdot B_{12}^{\nu} = 3.52 \cdot 10^{19} \cdot 1.78 \cdot 10^{-23} \text{ s}^{-1} = 6.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\
 \left. \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \right|_{300 \text{ K}} &= u(\nu_{12}, 300 \text{ K}) \cdot B_{12}^{\nu} = 3.52 \cdot 10^{19} \cdot 1.1 \cdot 10^{-45} \text{ s}^{-1} = 3.9 \cdot 10^{-26} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{2.177}$$

Soluzione del Problema 65

La risoluzione passa dalla conoscenza delle regole di selezione: si ricorda infatti che

$$|\Delta l| = \begin{cases} 1 & \text{transizioni di dipolo elettrico} \\ 0 & \text{transizioni di dipolo magnetico} \\ 0, 2 & \text{transizioni di quadrupolo elettrico} \end{cases}
 \tag{2.178}$$

Classificando le coppie in Tabella 2.11 con tale criterio, la soluzione scaturisce natural-

stato iniziale	stato finale	$ \Delta l $	tipologia di transizione
4s	2p	1	dipolo elettrico
4f	3d	1	dipolo elettrico
2s	1s	0	dipolo magnetico/quadrupolo elettrico
4s	2s	0	dipolo magnetico/quadrupolo elettrico
1s	3p	1	dipolo elettrico
1s	3s	0	dipolo magnetico/quadrupolo elettrico
3d	1s	2	quadrupolo elettrico

Tabella 2.11: Classificazione dei meccanismi di transizione fra stati iniziali e finali noti

mente.

Soluzione del Problema 66

L'energia associata alla seconda riga di Balmer (transizione $n = 4 \rightarrow n = 2$) è pari a

$$E = 13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = 2.55 \text{ eV}
 \tag{2.179}$$

mentre il prodotto $k_B T$ per $T_1 = 1000$ K e $T_2 = 300$ K vale, rispettivamente, 0.08617 eV e 0.02585 eV.

Quindi si ha

$$\begin{aligned} p(1, 1000 \text{ K}) &= \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{2.55}{0.08617}\right)} \simeq 1 \\ p(2, 1000 \text{ K}) &= \frac{\exp\left(-\frac{2.55}{0.08617}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{2.55}{0.08617}\right)} = 1.40 \cdot 10^{-13} \\ p(1, 300 \text{ K}) &= \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{2.55}{0.02585}\right)} \simeq 1 \\ p(2, 300 \text{ K}) &= \frac{\exp\left(-\frac{2.55}{0.02585}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{2.55}{0.02585}\right)} = 1.44 \cdot 10^{-43} \end{aligned} \quad (2.180)$$

Soluzione del Problema 67

Si osserva preliminarmente che si possono avere due soli casi di transizione in emissione con stato di partenza $n = 3$

1. $n = 3 \rightarrow n = 2$, ovvero il caso diffusamente nella soluzione del Problema 62;
2. $n = 3 \rightarrow n = 1$.

Per quanto riguarda il caso (1), nella soluzione del Problema 62 si è ricavato il tasso di emissione spontanea, segnatamente pari a $2.07 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ per la transizione $3s \rightarrow 2p$, e che esso sovrasta il tasso di emissione stimolata sia per $T_1 = 1000$ K sia per $T_2 = 300$ K.

Si può dunque scrivere, ignorando i contributi di $3p \rightarrow 2s$ e $3d \rightarrow 2p$,

$$\tau_{3 \rightarrow 2} = \frac{1}{2.07 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}} = 4.83 \cdot 10^{-7} \text{ s} \quad (2.181)$$

Per quanto concerne il caso (2), si rende necessario il calcolo del coefficiente di emissione spontanea. Procedendo sulla falsariga del procedimento illustrato per i problemi precedenti, lo studente è invitato a verificare che si ha, per il caso (2), un coefficiente di emissione spontanea pari a

$$A_{21} = 1.67 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \quad (2.182)$$

da cui si ricava che

$$\tau_{3 \rightarrow 1} = \frac{1}{1.67 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}} = 5.99 \cdot 10^{-9} \text{ s} \quad (2.183)$$

Il tempo di vita medio dello stato $n = 3$ è pari a

$$\tau_{n=3} = \left(\frac{1}{\tau_{3 \rightarrow 2}} + \frac{1}{\tau_{3 \rightarrow 1}} \right)^{-1} = 5.91 \cdot 10^{-9} \text{ s} \quad (2.184)$$

Si osserva che approssimando il tempo di vita medio dello stato $n = 3$ con il solo valore $\tau_{3 \rightarrow 1}$ si commette un'errore percentuale circa del 1.3%. L'approssimazione è certamente migliorabile, poiché il valore di $\tau_{3 \rightarrow 2}$ è stato ottenuto limitandosi alla sola transizione $3s \rightarrow 2p$. È possibile comunque, anche a questo livello di approssimazione, osservare che il tempo di vita medio $\tau_{3 \rightarrow 1}$ è significativamente inferiore di $\tau_{3 \rightarrow 2}$, come atteso dalla teoria giacché i livelli $n = 3$ e $n = 2$ hanno una separazione di energia inferiore a quella esistente tra i livelli $n = 3$ e $n = 1$.

Soluzione del Problema 68

1. Il modello di Bohr permette di calcolare ΔE ricordando che la prima riga della serie di Balmer si origina dalle transizioni tra i livelli $n = 2$ e $n = 3$

$$\Delta E = 13.6 \text{ eV} \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 1.889 \text{ eV} = 3.026 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (2.185)$$

da cui la frequenza $\nu_{12} = \Delta E/h = 456.76 \text{ THz}$.

2. Il numero di occupazione del livello a energia più elevata è dato da

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{1}{1 + \exp[\Delta E/(k_B T)]} = \frac{1}{1 + \exp[1.889 \text{ eV}/(71.95 \text{ meV})]} = \\ &= 3.96 \cdot 10^{-12} \end{aligned} \quad (2.186)$$

3. Il numero di transizioni in assorbimento che si verificano per unità di tempo in un sistema a due livelli in equilibrio con la radiazione di cavità è dato da

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} &= B_{12}^{\nu} u(\nu_{12}, T) = B_{12}^{\nu} \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu_{12}^3}{\exp(h\nu_{12}/k_B T) - 1} = \\ &= 2.34 \cdot 10^{-22} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (2.187)$$

2.3 Atomi multielettronici

2.3.1 Problemi

Problema 69

Determinare il valore della carica schermata Z^* nello stato fondamentale dell'atomo di elio.

Problema 70

Si consideri l'energia di stato fondamentale E_{GS} che si ottiene con il valore di Z^* ricavato nel Problema 69. Ricavare la massima lunghezza d'onda dell'onda elettromagnetica che permette la prima ionizzazione dell'atomo di elio.

Problema 71

È possibile applicare il metodo visto nel Problema 69 per studiare il catione Li^+ ? Se fosse possibile, quanto varrebbe la carica schermata Z^* ? E quanto varrebbe l'energia di seconda ionizzazione?

Problema 72

Dimostrare che l'integrale di scambio $K_{1s,2s}$ per l'atomo di He è positivo.

Problema 73

Valutare numericamente l'integrale coulombiano $I_{1s,2s}$ per l'atomo di He.

Problema 74

Disegnare le transizioni di dipolo elettrico possibili tra tutti i sottolivelli relativi a $n = 2$ dell'atomo di He.

Problema 75

Dimostrare che lo stato fondamentale di tutti gli atomi che cadono nella medesima colonna del sistema periodico è definito dallo stesso simbolo in notazione spettroscopica.

Problema 76

Gli atomi alcalini sono caratterizzati dalla presenza di un solo elettrone fuori dalle shell complete: si chiama "elettrone ottico" (perché è il principale responsabile delle transizioni di emissione o assorbimento di radiazione elettromagnetica). Esso, a causa della presenza degli altri elettroni, avverte una carica nucleare schermata che, in ottima approssimazione, può essere scritta nella forma

$$Z^*(r) = 1 + \frac{b}{r} \quad (2.188)$$

dove b è una opportuna funzione tale per cui $\lim_{r \rightarrow 0} Z^*(r) = Z$ e $\lim_{r \rightarrow +\infty} Z^*(r) = 1$. Avvalendosi dei risultati noti per l'atomo di idrogeno, dimostrare che le energie dell'elettrone ottico dipendono sia dal numero quantico principale n , sia dal numero quantico angolare l .

Problema 77

Usando lo schema Russell-Saunders, si definisca il simbolo spettroscopico per i livelli di struttura fine di un atomo con due soli elettroni (np) e ($n'p$) (con $n \neq n'$) nella sub-shell incompleta a più alta energia, assumendo che la costante di accoppiamento spin-orbita sia $\zeta_{LS} < 0$.

Problema 78

I primi tre livelli di struttura fine di un atomo alcalino sono: $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ (notazione spettroscopica).

Si dimostri che tutte le transizioni di dipolo elettrico permesse corrispondono a una sola coppia di righe (nota come "doppietto di struttura fine").

Problema 79

Nell'ambito del modello vettoriale dell'atomo

1. dimostrare che l'accoppiamento spin-orbita provoca i moti di precessione dei momenti angolari orbitale totale L_{tot} e di spin totale S_{tot} attorno al momento angolare totale;
2. dimostrare che la frequenza di precessione è la stessa per L_{tot} e S_{tot} .

Problema 80

Illustrare la regola dell'intervallo di Landè per gli stati di multipletto del livello 3D , nei due diversi casi di costante di accoppiamento spin-orbita positiva (multipletto regolare) o negativa (multipletto invertito).

Problema 81

Il "doppietto di struttura fine" del sodio (si veda il Problema 78) corrisponde a due righe di emissione alle lunghezze d'onda $\lambda_1 = 5896 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 5890 \text{ \AA}$.

Si valuti l'entità della costante di accoppiamento spin-orbita ζ_{LS} .

Problema 82

Considerare lo splitting dei livelli 4D e 4P determinato dall'interazione spin-orbita. Disegnare la struttura dei livelli e indicare tutte le transizioni di dipolo elettrico permesse.

Problema 83

Si consideri un atomo di argento nello stato elettronico fondamentale.

1. calcolare il momento magnetico atomico in questo stato;
2. calcolare l'energia dell'atomo quando è immerso in un campo magnetico di 1 Tesla diretto ed orientato come l'asse z , nella condizione in cui il momento magnetico atomico sia opposto al campo;
3. supponendo che l'atomo si trovi a temperatura ambiente, stimare se sia possibile che per fluttuazione termica la direzione del suo momento magnetico venga invertita.

Problema 84

Si consideri la configurazione elettronica np^2 , dove n indica un generico valore del numero quantico principale, mentre p corrisponde al numero quantico orbitale $l = 1$. Come noto, in assenza di interazioni tra i due elettroni che contribuiscono a definire questa configurazione, essa corrisponde ad un singolo livello energetico degenere.

Si illustri qualitativamente lo *splitting* del livello quando:

1. viene accesa l'interazione coulombiana tra i due elettroni;
2. viene in aggiunta accesa l'interazione spin-orbita.

Si classifichino i livelli finali secondo la convenzione spettroscopica $^{2S+1}L_J$.

Problema 85

Dopo aver costruito la funzione d'onda elettronica totale dell'atomo di litio e di berillio come combinazione lineare di funzioni d'onda di un atomo idrogenoide, stabilire quale atomo ha la funzione d'onda con parte spaziale simmetrica.

Problema 86

Spiegare la differenza tra lo schema di accoppiamento di Russell-Saunders e lo schema $J - J$. Dire quale schema deve essere adottato per studiare lo spettro

1. di un atomo di piombo
2. di un atomo di alluminio

Problema 87

Il difetto quantico per l'atomo di potassio è pari a circa 2.2 per l'orbitale s : determinare la carica schermata avvertita dall'elettrone ottico.

Problema 88

Usando i dati del Problema 87, determinare il difetto quantico per gli orbitali p , d e f del potassio e verificare se sono in accordo con i dati riportati in letteratura (rispettivamente, 1.74, 0.25, 0.01).

Problema 89

Usando il principio di *aufbau*, costruire la configurazione elettronica del fosforo ($Z = 15$) e darne la notazione spettroscopica. Calcolare, infine, la velocità angolare di precessione di \mathbf{S}_{tot} e di \mathbf{L}_{tot} e confrontarla con quella del sodio ($Z = 9$).

Problema 90

La costante di accoppiamento spin-orbita ξ_{LS} può assumere valori sia positivi sia negativi. Dire quali ricadute ha il segno della costante sullo spettro dell'atomo e rappresentare schematicamente le orientazioni di \mathbf{L}_{tot} e \mathbf{S}_{tot} a minima energia nei due casi.

Problema 91

Dopo aver calcolato il fattore g di Landé per il litio, il fosforo e il fluoro, determinare l'ampiezza dell'apertura del livello fondamentale per ciascun atomo in presenza di un campo di 1 T e il numero di sottolivelli in cui esso si risolve.

Problema 92

Spiegare cosa si intende per *affinità elettronica*, indicarne le unità di misura e dire, motivando la risposta, per quali elementi essa risulta massima.

Problema 93

Nell'ambito dell'approssimazione a campo centrale, perché si dice che viene rimossa la *degenerazione accidentale*? Quale elemento sta alla base di tale rimozione?

Problema 94

Si è visto nella trattazione dell'atomo di elio che un ruolo importante è giocato dall'*integrale di scambio*. Senza eseguire il calcolo esplicito dell'integrale, ci si attende che il contributo di tale termine aumenti o diminuisca al crescere dell'energia di eccitazione?

Problema 95

Usando il modello vettoriale dell'atomo e sfruttando lo schema di Russell-Saunders, spiegare perché il momento angolare totale di un atomo \mathbf{J}_{tot} precede se immerso in un campo di induzione magnetica \mathbf{B} .

[Suggerimento: si sfrutti il fatto che \mathbf{S}_{tot} precede attorno a \mathbf{J}_{tot} molto rapidamente]

Problema 96

Usando il risultato del Problema 95, calcolare la velocità angolare di precessione di \mathbf{J}_{tot} per tutti gli elementi del secondo periodo. Si noti che, essendo la notazione spettroscopica la medesima all'interno di un gruppo, i risultati ottenuti determinano la velocità angolare di precessione di tutti gli elementi del blocco s e del blocco p . Oppure no?

Problema 97

Enunciare la differenza fondamentale tra il metodo di Hartree e il metodo di Hartree-Fock.

2.3.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 69

Si scrive la funzione d'onda di prova per i due elettroni dell'atomo di elio come

$$\Psi_{\text{GS}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z^*}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z^*}{a_0}(r_1+r_2)} \quad (2.189)$$

e si fa uso dell'hamiltoniano imperturbato

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \quad (2.190)$$

Si sottolinea che Z^* è un parametro variazionale mentre Z rappresenta invece la carica nucleare totale (2 per l'elio).

Si esplicita, quindi, il valore di aspettazione dell'energia nello stato fondamentale

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}} = \langle \Psi_{\text{GS}} | \hat{H} | \Psi_{\text{GS}} \rangle = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \Psi_{\text{GS}}^* (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \Psi_{\text{GS}}}_A \\ & + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \Psi_{\text{GS}}^* \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \Psi_{\text{GS}}}_B \\ & - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \Psi_{\text{GS}}^* \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \Psi_{\text{GS}}}_C \end{aligned} \quad (2.191)$$

I tre addendi di cui si compone E_{GS} hanno un chiaro significato fisico: A corrisponde, infatti, all'energia cinetica (elettronica) del sistema, B quantifica la repulsione interelettronica e C l'energia potenziale elettrostatica dovuta all'interazione di ciascun elettrone con il nucleo.

Si passa al calcolo separato di ciascun termine.

- Termine cinetico, A .

Si osserva anzitutto che ciascun operatore Laplaciano agisce sulle coordinate di una sola particella. Questo, unitamente alla simmetria per scambio $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ che esiste in Ψ_{GS} , permette di dedurre che i due addendi del termine A sono uguali e permette di scrivere $A = 2\langle T_e \rangle$, indicando con T_e l'energia cinetica di un singolo elettrone.

Avendo ricondotto il calcolo del termine cinetico per due elettroni al calcolo del termine analogo per il singolo elettrone, si può applicare il teorema del viriale, che garantisce per un atomo idrogenoide

$$\langle T_e \rangle = -\frac{1}{2} \langle V_e \rangle \quad ; \quad \langle E_{\text{tot},e} \rangle = \frac{1}{2} \langle V_e \rangle \quad (2.192)$$

si deduce che

$$A = 2\langle T_e \rangle = 2 \left(-\frac{1}{2} \langle V_e \rangle \right) = 2|E_{\text{tot},e}| \quad (2.193)$$

dove il modulo dell'energia totale per il singolo elettrone si può scrivere in termini dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno

$$E_{\text{tot},e} = (Z^*)^2 |E_{\text{GS}}^{\text{H}}| \quad (2.194)$$

È importante sottolineare che la presenza di Z^* è dovuta al fatto che la funzione d'onda di prova Ψ_{GS} è stata scritta come prodotto delle autofunzioni $1s$ di un atomo idrogenoide con carica nucleare Z^* . È questo l'atomo idrogenoide sul quale si è applicato il teorema del viriale: l'hamiltoniano completo, si ribadisce, è totalmente imperturbato e contiene, quindi, la carica nucleare totale Z .

Si conclude che

$$A = 2(Z^*)^2 |E_{\text{GS}}^{\text{H}}| \quad (2.195)$$

- Termine di energia potenziale elettrone-nucleo, C .

Anche per il termine C è possibile sfruttare la simmetria per scambio $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$, che permette di scrivere

$$C = -2Z \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\rangle_{1s} = -2 \frac{Z}{Z^*} \left\langle \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\rangle_{1s} \quad (2.196)$$

dove il potenziale coulombiano è valutato mediante la funzione d'onda $1s$ di un atomo idrogenoide con carica nucleare Z^* . Il teorema del viriale impone, infine,

$$C = -4ZZ^* |E_{\text{GS}}^{\text{H}}| \quad (2.197)$$

- Termine di repulsione inter-elettronica, B .

È questo, certamente, il termine che richiede maggiore impegno.

I due integrali tripli da svolgere sono tuttavia trattabili, ancorché laboriosi.

Dato il termine B

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \Psi_{\text{GS}}^* \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \Psi_{\text{GS}} \quad (2.198)$$

si fa uso della definizione di Ψ_{GS} in Eq. (2.189), ottenendo

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z^*}{a_0} \right)^6 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{-\frac{2Z^*}{a_0}(r_1+r_2)} \right) \quad (2.199)$$

Si procede ad integrare inizialmente in $d\mathbf{r}_2$, supponendo quindi \mathbf{r}_1 fissato.

L'integrale si svolge in coordinate polari sferiche assumendo \mathbf{r}_1 come asse z : indicata con θ_2 la colatitudine, che corrisponde all'angolo formato tra \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , il Teorema di Carnot permette di scrivere

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_2))^{1/2} \quad (2.200)$$

Si ottiene

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^6 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \left\{ \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-\frac{2Z^*}{a_0}(r_1+r_2)} \times \right. \\ \left. \times \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_2) (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta_2))^{-\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.201)$$

L'integrale nella variabile ϕ_2 dà un semplice fattore 2π ; l'integrale nella variabile θ_2 è immediato se si esegue il cambio di variabile $\cos(\theta_2) = x$

$$\frac{e^2}{2\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^6 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \left\{ \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-\frac{2Z^*}{a_0}(r_1+r_2)} \int_{-1}^{+1} dx (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 x)^{-\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.202)$$

Nel dettaglio, si ottiene

$$\int_{-1}^{+1} dx (r_1^2 + r_2^2 - 2xr_1 r_2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{r_1 r_2} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) = \begin{cases} 2r_1^{-1} & \text{per } r_2 < r_1 \\ 2r_2^{-1} & \text{per } r_2 > r_1 \end{cases} \quad (2.203)$$

Si vede che è quindi necessario dividere il dominio di integrazione per r_2 in due parti: si ottiene

$$\frac{e^2}{2\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^6 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 2r_2^2 \frac{e^{-\frac{2Z^*}{a_0}(r_1+r_2)}}{r_1} + \int_{r_1}^\infty dr_2 2r_2 e^{-\frac{2Z^*}{a_0}(r_1+r_2)} \right\} \\ = \frac{e^2}{2\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^6 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 2e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_1} \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 \frac{e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_2}}{r_1} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_2} \right\} \quad (2.204)$$

Se si fa uso dell'integrazione per parti, si verifica che

$$\int x e^{-wx} dx = -\frac{e^{-wx}}{w^2} (wx + 1) + c \\ \int x^2 e^{-wx} dx = -\frac{e^{-wx}}{w^3} (w^2 x^2 + 2wx + 2) + c \quad (2.205)$$

Facendo uso di tali relazioni e raccogliendo, dove possibile, i fattori comuni, si ottiene

$$\frac{e^2}{2\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^6 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 2e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_1} \left\{ \frac{2}{r_1} \left(\frac{a_0}{2Z^*}\right)^3 \left(1 - \left(1 + \frac{Z^* r_1}{a_0}\right) e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_1}\right) \right\} \\ = \frac{e^2}{4\epsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\mathbf{r}_1}{r_1} e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_1} \left\{ \left(1 - \left(1 + \frac{Z^* r_1}{a_0}\right) e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_1}\right) \right\} \quad (2.206)$$

L'integrazione in \mathbf{r}_2 è conclusa: resta da eseguire l'integrazione in \mathbf{r}_1 .

Passando nuovamente in coordinate polari sferiche, si ha

$$\frac{e^2}{4\varepsilon_0} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^3 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^\pi d\theta_1 \sin(\theta_1) \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_1} \left\{ \left(1 - \left(1 + \frac{Z^*r_1}{a_0}\right) e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_1}\right) \right\} \quad (2.207)$$

Gli integrali angolari danno complessivamente un fattore 4π : sviluppando la parte radiale si ha

$$\frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty dr_1 \left(r_1 e^{-\frac{2Z^*}{a_0}r_1} - r_1 e^{-\frac{4Z^*}{a_0}r_1} - \frac{Z^*}{a_0} r_1^2 e^{-\frac{4Z^*}{a_0}r_1} \right) \quad (2.208)$$

Si ottengono tre integrali proporzionali alla nota funzione Gamma: pertanto

$$\frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^3 \left(\frac{a_0^2}{4(Z^*)^2} - \frac{a_0^2}{16(Z^*)^2} - \frac{a_0^2}{32(Z^*)^2} \right) = \frac{5}{8} Z^* \underbrace{\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \right)}_{2|E_{\text{GS}}^{\text{H}}|} \quad (2.209)$$

Si conclude che il termine B è pari a

$$B = \frac{5}{4} Z^* |E_{\text{GS}}^{\text{H}}| \quad (2.210)$$

In conclusione, ricordando l'espressione dell'energia dello stato fondamentale E_{GS} in Eq. (2.191) e i valori trovati in Eq. (2.195) (A), in Eq. (2.210) (B) ed in Eq. (2.197) (C), si ha

$$E_{\text{GS}} = A + B + C = |E_{\text{GS}}^{\text{H}}| \left(2(Z^*)^2 + \frac{5}{4} Z^* - 4ZZ^* \right) \quad (2.211)$$

Minimizzando rispetto al parametro variazionale Z^* si ottiene

$$\frac{dE_{\text{GS}}}{dZ^*} = 0 \implies 4Z^* + \frac{5}{4} - 4Z = 0 \quad (2.212)$$

Si ottiene $Z^* = Z - \frac{5}{16}$. Nel caso dell'elio, poiché $Z = 2$, $Z^* = \frac{27}{16}$.

Soluzione del Problema 70

L'energia di stato fondamentale si ottiene sostituendo il valore $Z^* = \frac{27}{16}$ ottenuto nella soluzione del Problema 69 in Eq. (2.211). Si ricava

$$E_{\text{GS}} = |E_{\text{GS}}^{\text{H}}| \left(2(Z^*)^2 + \frac{5}{4} Z^* - 4ZZ^* \right) = -\frac{729}{128} |E_{\text{GS}}^{\text{H}}| \quad (2.213)$$

Se si scrive il bilancio energetico della prima ionizzazione, si ha che

$$h\nu + E_{\text{GS}} = T_{\text{elettrone}} + E_{\text{He}^+} \quad (2.214)$$

dove $T_{\text{elettrone}}$ è l'energia cinetica dell'elettrone rimosso dall'atomo di elio neutro. Poiché si è interessati alla massima lunghezza d'onda del fotone che permette il processo (il che equivale a chiedere la minima energia del fotone che permette il processo), si pone $T_{\text{elettrone}} = 0$ e si ha immediatamente che

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{He}^+} - E_{\text{GS}}} \quad (2.215)$$

Poiché He^+ è un atomo idrogenoide, si ha che $E_{\text{He}^+} = -4|E_{\text{GS}}^{\text{H}}|$, quindi

$$\lambda = \frac{128}{217} \frac{hc}{|E_{\text{GS}}^{\text{H}}|} = \frac{128}{217} \cdot 911.6 \text{ \AA} = 538 \text{ \AA} = 53.8 \text{ nm} \quad (2.216)$$

Si tratta di radiazione al limite tra i raggi UV e i raggi X (*ultravioletto estremo*).

Soluzione del Problema 71

È certamente possibile applicare il metodo affrontato nella soluzione del Problema 69 anche per trattare il catione Li^+ : esso è infatti isoelettronico all'elio e si può pertanto sia adottare la medesima funzione d'onda di prova definita in Eq. (2.189) sia scrivere e scomporre l'hamiltoniano come visto nella soluzione del Problema 69, con la sola differenza che la carica nucleare complessiva è pari, per il litio, a $Z = 3$. Si ottiene quindi

$$Z^* = 3 - \frac{5}{16} = \frac{43}{16} \quad (2.217)$$

Sostituendo tale valore nell'espressione dell'energia, si ricava

$$E_{\text{Li}^+} = -\frac{1849}{128} |E_{\text{GS}}^{\text{H}}| = -196.54 \text{ eV} \quad (2.218)$$

Per quanto riguarda l'energia di seconda ionizzazione, si procede in modo analogo a quello visto nel problema precedente (ricordando che in questo caso $Z = 3$), ottenendo un valore pari a 74.087 eV. La radiazione a più bassa energia che consente la fotoionizzazione ha lunghezza d'onda pari a

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{Li}^{++}} - E_{\text{Li}^+}} = \frac{128}{697} \frac{hc}{|E_{\text{GS}}^{\text{H}}|} = \frac{128}{697} \cdot 911.6 \text{ \AA} = 167 \text{ \AA} = 16.7 \text{ nm} \quad (2.219)$$

Si tratta quindi di raggi X.

Soluzione del Problema 72

L'integrale di scambio $K_{1s,2s}$ è dato, per definizione, dall'espressione

$$K_{1s,2s} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \quad (2.220)$$

Le funzioni d'onda 1s e 2s per un atomo idrogenoide, posto $\rho = \frac{Z}{a_0}r$, si scrivono come

$$\begin{aligned}\psi_{1s}(r) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho} \\ \psi_{2s}(r) &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (2-\rho)e^{-\frac{\rho}{2}}\end{aligned}\quad (2.221)$$

Sostituendo nell'espressione dell'integrale di scambio, si vede che occorre valutare, al netto dei coefficienti (positivi), gli integrali

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 e^{-\frac{3}{2}(\rho_1+\rho_2)} \frac{4 + \rho_1\rho_2 - 2\rho_1 - 2\rho_2}{r_{12}} \quad (2.222)$$

Seguendo quanto fatto nel problema precedente, si fissa \mathbf{r}_1 e si svolge l'integrale in \mathbf{r}_2 in coordinate polari sferiche. Risulta

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \left[\left(\int_0^{2\pi} d\phi_2 \right) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-\frac{3}{2}(\rho_1+\rho_2)} (4 + \rho_1\rho_2 - 2\rho_1 - 2\rho_2) \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \quad (2.223)$$

Ma l'integrale nella variabile θ_2 di r_{12}^{-1} è già stato svolto nel problema precedente e si è visto che vale

$$\frac{2}{r_1} \quad \text{se } r_2 < r_1; \quad \frac{2}{r_2} \quad \text{se } r_2 > r_1 \quad (2.224)$$

perciò si ha

$$\begin{aligned}4\pi \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 e^{-\frac{3}{2}\rho_1} &\left[\underbrace{\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-\frac{3}{2}\rho_2} (4 + \rho_1\rho_2 - 2\rho_1 - 2\rho_2)}_{I_1} + \right. \\ &\left. + \underbrace{\int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-\frac{3}{2}\rho_2} (4 + \rho_1\rho_2 - 2\rho_1 - 2\rho_2)}_{I_2} \right] \quad (2.225)\end{aligned}$$

Entrambi gli integrali $I_{1,2}$ possono svolgersi per parti.

Per I_2 si ha, dopo il cambiamento di variabile $r_2 \rightarrow \rho_2$,

$$\begin{aligned}I_2 &= \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-\frac{3}{2}\rho_2} (4 + \rho_1\rho_2 - 2\rho_1 - 2\rho_2) \\ &= (4 - 2\rho_1) \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \int_{\rho_1}^\infty d\rho_2 \rho_2 e^{-\frac{3}{2}\rho_2} + (\rho_1 - 2) \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \int_{\rho_1}^\infty d\rho_2 \rho_2^2 e^{-\frac{3}{2}\rho_2}\end{aligned}\quad (2.226)$$

In modo analogo, per I_1 ,

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-\frac{3}{2}\rho_2} (4 + \rho_1 \rho_2 - 2\rho_1 - 2\rho_2) \\
 &= (4 - 2\rho_1) \left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 \int_0^{\rho_1} d\rho_2 \rho_2^2 e^{-\frac{3}{2}\rho_2} + (\rho_1 - 2) \left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 \int_0^{\rho_1} d\rho_2 \rho_2^3 e^{-\frac{3}{2}\rho_2}
 \end{aligned} \tag{2.227}$$

Si osserva che tre degli integrali ottenuti hanno la forma già presentata in Eq. (2.205): per quanto riguarda l'ultimo integrale, l'integrazione per parti restituisce

$$\int x^3 e^{-wx} dx = -\frac{e^{-wx}}{w^4} (w^3 x^3 + 3w^2 x^2 + 6wx + 6) + c \tag{2.228}$$

Pertanto

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{r_1} I_1 &= \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \left\{ \frac{2^4}{3^4} \frac{\rho_1 - 2}{\rho_1} \left[6 - e^{-\frac{3}{2}\rho_1} \left(\frac{27}{8} \rho_1^3 + \frac{27}{4} \rho_1^2 + 9\rho_1 + 6 \right) \right] + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2^3}{3^3} \frac{4 - 2\rho_1}{\rho_1} \left[2 - e^{-\frac{3}{2}\rho_1} \left(\frac{9}{4} \rho_1^2 + 3\rho_1 + 2 \right) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{2.229}$$

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \left\{ \frac{2^3}{3^3} (\rho_1 - 2) \left[e^{-\frac{3}{2}\rho_1} \left(\frac{9}{4} \rho_1^2 + 3\rho_1 + 2 \right) \right] + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2^2}{3^2} (4 - 2\rho_1) \left[e^{-\frac{3}{2}\rho_1} \left(\frac{3}{2} \rho_1 + 1 \right) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{2.230}$$

Svolgendo e raggruppando in potenze di ρ_1 si ottiene

$$\frac{I_1}{r_1} + I_2 = -\frac{4}{27} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 e^{-\frac{3}{2}\rho_1} (\rho_1 - 2)(3\rho_1 + 2) \tag{2.231}$$

Il calcolo dell'integrale in r_1 si svolge adottando nuovamente un sistema di coordinate polari sferiche: si evince che la parte angolare dà 4π mentre l'integrale radiale da valutare è

$$\begin{aligned}
 I_{\text{rad}} &= \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 e^{-\frac{3}{2}r_1} \left(\frac{I_1}{r_1} + I_2 \right) \\
 &= -\frac{4}{27} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 \int_0^{\infty} d\rho_1 \rho_1^2 e^{-3\rho_1} (\rho_1 - 2)(3\rho_1 + 2) \\
 &= -\frac{4}{27} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 \int_0^{\infty} d\rho_1 e^{-3\rho_1} (3\rho_1^4 - 4\rho_1^3 - 4\rho_1^2)
 \end{aligned} \tag{2.232}$$

Si riconosce nuovamente che i tre integrali sono proporzionali alla funzione Gamma di Eulero: pertanto

$$I_{\text{rad}} = -\frac{4}{27} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 \left(-\frac{8}{27}\right) = \frac{1}{3} \left(\frac{2a_0}{3Z}\right)^5 > 0 \tag{2.233}$$

Si è dimostrato così che K_{1s2s} è positivo: ma a questo punto, con poco sforzo, è possibile ricavare anche il suo valore esatto. Infatti, moltiplicando I_{rad} per tutti i coefficienti (positivi) sia ricavati nell'integrazione sia dovuti alla normalizzazione delle funzioni d'onda, si ha

$$K_{1s2s} = \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}}_{\text{definizione}} \underbrace{\frac{1}{32\pi^2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6}_{\text{coeff. } \psi_1, \psi_2} \cdot \underbrace{4\pi}_{\phi_2, \theta_2} \cdot \underbrace{4\pi}_{\phi_1, \theta_1} \cdot I_{\text{rad}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{16}{3^6} \left(\frac{Z}{a_0}\right) \quad (2.234)$$

Nel caso dell'atomo di elio (carica nucleare $Z = 2$) si ha, numericamente,

$$K_{1s2s} = 1.194 \text{ eV} \quad (2.235)$$

mentre sperimentalmente si misura che la separazione in energia tra lo stato ($1s2s \ ^1S_0$) e lo stato ($1s2s \ ^3S_1$), ovvero $2K_{1s2s}^{(\text{sperimentale})}$, è pari a soli 0.80 eV.

Il disaccordo è apprezzabile ed è dovuto alla scelta della funzione d'onda di prova.

Si può ragionare sul miglioramento della stima mediante l'utilizzo del metodo variazionale, introducendo, per esempio, la carica efficace Z^* . Supponendo, infatti, come rozza approssimazione, che l'elettrone in $1s$ schermi completamente la carica del nucleo, si avrebbe, in base alla Eq. (2.234), che $2K_{1s2s} = 1.194 \text{ eV}$, in miglior accordo con $2K_{1s2s}^{(\text{sperimentale})}$

Soluzione del Problema 73

La valutazione dell'integrale coulombiano I_{1s2s} , ovvero

$$I_{1s2s} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 |\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.236)$$

è già stato mostrato nella soluzione del Problema 69: come si è visto, tale approccio non è di per sé complesso, ma richiede solo attenzione nello svolgimento.

Per la soluzione di questo problema, si segue un approccio differente, concettualmente meno immediato (e raramente trattato nei manuali moderni), ma molto più elegante, che consiste nel valutare l'integrale non nello spazio diretto ma in quello reciproco. Infatti, il valore di aspettazione di un operatore dinamico può essere indipendentemente valutato sia nello spazio delle posizioni \mathbf{r} sia nello spazio dei momenti \mathbf{k} (purché si cambi coerentemente la forma dell'operatore). In termini formali, dato un operatore \hat{Q} rappresentabile sia nello spazio diretto \mathbf{r} sia nello spazio dei momenti \mathbf{k} , si ha

$$\int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{Q}_r \Psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{k} \phi(\mathbf{k})^* \hat{Q}_k \phi(\mathbf{k}) \quad (2.237)$$

Data una funzione $f(\mathbf{r})$ in uno spazio \mathbb{R}^3 , si adotta qui la definizione di trasformata di Fourier come

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{f(\mathbf{r})\} &= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ f(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{k} \mathcal{F}\{f(\mathbf{r})\} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.238)$$

Mediante cambio di variabile $\zeta = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ si riconosce allora nell'integrale in \mathbf{r}_2 in Eq. (2.236) la forma di una convoluzione, che nel caso unidimensionale di due funzioni f, g si scriverebbe come

$$\int d\tau f(t)g(t - \tau) \quad (2.239)$$

Pertanto, il Teorema di convoluzione assicura che la trasformata di Fourier della convoluzione può esprimersi come prodotto delle trasformate dei fattori.

Per quanto riguarda il calcolo della trasformata di $|\zeta|^{-1}$, si fa uso della regolarizzazione *alla Yukawa* e delle coordinate polari sferiche

$$\mathcal{F} \left\{ \frac{e^{-\mu\zeta}}{\zeta} \right\} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty d\zeta \zeta^2 \frac{e^{-\mu\zeta}}{\zeta} \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) e^{-ik\zeta \cos(\theta)} = \frac{4\pi}{k^2 + \mu^2} \quad (2.240)$$

Se si pone $\mu = 0$, si ottiene la trasformata di Fourier del termine $1/r_{12}$.

Considerati i due moduli quadri delle funzioni $1s$ e $2s$, dei quali si devono valutare le trasformate di Fourier

$$|\psi_{1s}(\mathbf{r})|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2Z}{a_0}|\mathbf{r}|} \quad ; \quad |\psi_{2s}(\mathbf{r})|^2 = \frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \left(2 - \frac{Z}{a_0}|\mathbf{r}| \right)^2 e^{-\frac{Z}{a_0}|\mathbf{r}|} \quad (2.241)$$

si osserva che occorre conoscere l'espressione di tre trasformate

$$\mathcal{F} \left\{ e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} \quad ; \quad \mathcal{F} \left\{ |\mathbf{r}| e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} \quad ; \quad \mathcal{F} \left\{ |\mathbf{r}|^2 e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} \quad (2.242)$$

La prima è di facile valutazione: adottando sempre un sistema di coordinate polari sferiche si ha

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \left\{ e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dr r^2 e^{-\lambda r} \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) e^{-ikr \cos(\theta)} \\ &= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 e^{-\lambda r} \frac{e^{ikr} - e^{-ikr}}{ikr} \\ &= \frac{8\pi\lambda}{(\lambda^2 + k^2)^2} \end{aligned} \quad (2.243)$$

Per le restanti due trasformate, si possono sfruttare sia le seguenti relazioni di derivazione

$$\frac{d}{d\lambda} e^{-\lambda|\mathbf{r}|} = |\mathbf{r}| e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \quad ; \quad \frac{d^2}{d\lambda^2} e^{-\lambda|\mathbf{r}|} = |\mathbf{r}|^2 e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \quad (2.244)$$

sia la commutatività della derivazione con la trasformata (λ è infatti un parametro libero).

Pertanto

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \left\{ |\mathbf{r}| e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} &= \mathcal{F} \left\{ \frac{d}{d\lambda} e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} = \frac{d}{d\lambda} \mathcal{F} \left\{ e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} = \frac{32\lambda^2\pi}{(\lambda^2 + k^2)^3} - \frac{8\pi}{(\lambda^2 + k^2)^2} \\ \mathcal{F} \left\{ |\mathbf{r}|^2 e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} &= \mathcal{F} \left\{ \frac{d^2}{d\lambda^2} e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} = \frac{d^2}{d\lambda^2} \mathcal{F} \left\{ e^{-\lambda|\mathbf{r}|} \right\} = \frac{192\lambda^3\pi}{(\lambda^2 + k^2)^4} - \frac{96\lambda\pi}{(\lambda^2 + k^2)^3} \end{aligned} \quad (2.245)$$

Si ha quindi, facendo uso delle trasformate ricavate, che

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(|\psi_{1s}|^2) &= \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \left(\frac{16a_0^3 \pi Z}{(a_0^2 k^2 + 4Z^2)^2} \right) = \frac{16Z^4}{(a_0^2 k^2 + 4Z^2)^2} \\ \mathcal{F}(|\psi_{2s}|^2) &= \frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \left(\frac{32\pi a_0^3 (2a_0^4 k^4 Z - 3a_0^2 k^2 Z^3 + Z^5)}{(a_0^2 k^2 + Z^2)^4} \right) = \frac{2a_0^4 k^4 Z^4 - 3a_0^2 k^2 Z^6 + Z^8}{(a_0^2 k^2 + Z^2)^4}\end{aligned}\quad (2.246)$$

Si ha quindi che l'integrale coulombiano è pari a

$$I_{1s2s} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \left(\frac{16Z^4}{(a_0^2 k^2 + 4Z^2)^2} \right) \left(\frac{2a_0^4 k^4 Z^4 - 3a_0^2 k^2 Z^6 + Z^8}{(a_0^2 k^2 + Z^2)^4} \right) \quad (2.247)$$

In coordinate polari sferiche, l'integrale di volume in Eq. (2.247) si riduce alla sola parte radiale (non vi è dipendenza dell'integranda da ϕ, θ); pertanto, con la sostituzione di variabile $a_0 k = z$

$$I_{1s2s} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2Z^8}{a_0\pi} \int_0^\infty dz \left(\frac{16}{(z^2 + 4Z^2)^2} \right) \left(\frac{2z^4 - 3z^2 Z^2 + Z^4}{(z^2 + Z^2)^4} \right) \quad (2.248)$$

L'ultimo integrale è elementare: difatti, visto che l'integranda è pari, è sufficiente calcolare l'integrale tra $-\infty$ e $+\infty$ nel piano complesso e circuitare su una delle due possibili semicirconferenze che hanno per diametro l'asse reale. Se si sceglie di chiudere la semicirconferenza nella regione $\Im(z) > 0$, restano solo da valutare due residui, uno in $z_0 = +iZ$, di ordine 4, e uno in $z_0 = +2iZ$, di ordine 2. Si ottiene allora banalmente

$$I_{1s2s} = \frac{17Z}{81} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \quad (2.249)$$

Per l'atomo di elio ($Z = 2$),

$$I_{1s2s} = \frac{34}{81} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 11.422 \text{ eV} \quad (2.250)$$

Soluzione del Problema 74

È sufficiente ricordare che le regole di selezione per transizioni di dipolo elettrico sono (i) $\Delta j = 0, \pm 1$; (ii) $\Delta m_j = 0, \pm 1$ e (iii) $\Delta l = \pm 1$ (con la sola eccezione di $j = 0 \leftrightarrow j = 0$).

Soluzione del Problema 75

Si ricorda, preliminarmente, la definizione della notazione spettroscopica per un atomo multielettronico con momento angolare orbitale totale L , spin totale S e momento angolare totale J

$$^{2S+1}L_J \quad (2.251)$$

dove $2S + 1$ è detta *molteplicità di spin* (o, per ellissi, *molteplicità*).

È possibile dimostrare che per ogni sottolivello completo, si realizzano due condizioni:

$$\sum_i l_i = 0 \quad ; \quad \sum_i s_i = 0 \quad (2.252)$$

dove l'indice i della sommatoria scorre su tutti gli elettroni del sottolivello completo in esame. Questo implica che nel momento in cui un sottolivello viene completato, esso non dà più alcun contributo al momento angolare orbitale e allo spin totali dell'atomo. I valori di S , L e J che formano la notazione spettroscopica di un atomo neutro e nel suo stato fondamentale sono determinati solo dal sottolivello incompleto ad energia più elevata.

Si riportano le notazioni spettroscopiche per alcuni gruppi di interesse, indicando la configurazione elettronica più esterna tra parentesi quadre

- gruppo 1, $[1s^1] 2S_{\frac{1}{2}}$;
- gruppo 2, $[1s^2] 1S_0$;
- gruppo 14, $[2p^2] 3P_0$;
- gruppo 15, $[2p^3] 4S_{\frac{3}{2}}$;
- gruppo 16, $[2p^4] 3P_2$;
- gruppo 17, $[2p^5] 2P_{\frac{3}{2}}$;
- gruppo 18, $[2p^6] 1S_0$.

Osservazione I: è noto dalla Chimica che elementi appartenenti allo stesso gruppo hanno proprietà simili. La notazione spettroscopica fornisce una *raison d'être* per quest'osservazione sperimentale: infatti, nel dominio di energie tipico delle reazioni chimiche, solo gli elettroni che non appartengono a sottolivelli chiusi possono essere facilmente coinvolti.

Osservazione II: gli elementi del gruppo 2 (metalli alcalino-terrosi) hanno la stessa notazione spettroscopica dei gas nobili (gruppo 18) pur avendo proprietà chimiche totalmente differenti! Questa osservazione, in apparente contraddizione con la (I), si spiega tenendo presente che gli elettroni degli elementi del gruppo 2 possono transire verso i sottogusci immediatamente successivi p o d con relativa facilità, essendo questi energeticamente vicini. Grazie all'effetto di schermo esercitato dagli elettroni nei gusci inferiori, i metalli alcalino-terrosi possono inoltre cedere i due elettroni nell'orbitale s per portarsi alla configurazione elettronica del gas nobile che li precede. Nel caso dei gas nobili, invece, nessuno di questi due meccanismi è energeticamente vantaggioso: infatti, il guscio successivo a quello completamente occupato è ad un'energia non trascurabilmente superiore (rendendo improbabile che un elettrone vi possa transire) e vi è solo uno svantaggio non compensabile, in termini di energia, nello svuotare il guscio già completamente occupato.

Osservazione III: le proprietà all'interno di un gruppo sono simili ma non identiche poiché aumenta, discendendo il gruppo, l'effetto di schermo dovuti agli elettroni di core.

Soluzione del Problema 76

Si è visto che in approssimazione di campo centrale, la funzione d'onda può essere scritta come

$$\Psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = \tilde{R}_{n_i, l_i}(r_i) Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.253)$$

Nel caso dell'atomo di idrogeno imperturbato, la parte radiale soddisfa l'equazione differenziale

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right] R(r) = ER(r) \quad (2.254)$$

mentre, con il potenziale dato nel testo del problema, la parte radiale \tilde{R} per l'elettrone più esterno dell'atomo alcalino deve soddisfare l'equazione differenziale

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\tilde{R}(r)}{dr} \right] + \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{b}{r^2} \right] \tilde{R}(r) = \tilde{E}\tilde{R}(r) \quad (2.255)$$

Si può ricondurre formalmente la Eq. (2.255) alla Eq. (2.254) se si introduce il parametro l^* (*numero quantico orbitale efficace*) che soddisfa la relazione

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} l(l+1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} b = \frac{\hbar^2}{2m_e} l^*(l^*+1) \quad (2.256)$$

ovvero

$$l^*(l^*+1) = \left[l(l+1) - \frac{m_e e^2 b}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right] \quad (2.257)$$

Grazie a questa sostituzione, si conclude quindi che l'energia dell'elettrone ottico potrà scriversi come

$$\tilde{E}_{n^*} = -R_H \frac{hc}{(n^*)^2} \quad (2.258)$$

dove n^* è il numero quantico principale efficace.

È stato mostrato da Rydberg che un buon accordo con l'esperimento si può ottenere scrivendo n^* in funzione di n come

$$n^* = n - \delta l \quad \text{dove} \quad \delta l = l - l^* \quad (2.259)$$

Dalla Eq. (2.257) si può ottenere un'espressione per δl

$$\delta l \simeq \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{b}{2l+1} \quad (2.260)$$

Combinando le Eq. (2.258), Eq. (2.259) e Eq. (2.260) si ottiene

$$\tilde{E}_{nl} = - \frac{R_H hc}{\left[n - \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{b}{2l+1} \right]^2} \quad (2.261)$$

Si osserva che l'energia dipende anche da l , a differenza di quanto si ha per un atomo idrogenoide e si dice quindi che è stata rimossa la degenerazione accidentale in l .

Questo è dovuto al fatto che il potenziale elettrostatico complessivo, considerando cioè l'effetto di schermo degli elettroni di core, non varia più come $1/r$.

Soluzione del Problema 77

Si calcolano tutti i possibili valori per S_{tot} e per L_{tot} .

$$S_{\text{tot}} = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad L_{\text{tot}} = \begin{cases} 2 \text{ (valor massimo)} \\ 1 \\ 0 \text{ (valor minimo)} \end{cases} \quad (2.262)$$

I valori ammissibili di J_{tot} per $S_{\text{tot}} = 0$ corrispondono, banalmente, ai valori L_{tot} .
Per $S_{\text{tot}} = 1$ si ha invece

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}} = 1 \quad L_{\text{tot}} = 0 \quad J_{\text{tot}} = 1 \\ S_{\text{tot}} = 1 \quad L_{\text{tot}} = 1 \quad J_{\text{tot}} = \begin{cases} 2 \\ 1 \\ 0 \end{cases} \\ S_{\text{tot}} = 1 \quad L_{\text{tot}} = 2 \quad J_{\text{tot}} = \begin{cases} 3 \\ 2 \\ 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (2.263)$$

Nello schema di Russell-Saunders (o schema LS) si applicano, nell'ordine,

1. le correzioni per interazioni spin-spin, date da $E_{SS} = \zeta_{SS} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$;
2. le correzioni per interazioni orbita-orbita, date da $E_{LL} = \zeta_{LL} \mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2$;
3. le correzioni per interazione spin-orbita, data da

$$E_{so} = \frac{\zeta_{LS}}{2} [J_{\text{tot}}(J_{\text{tot}} + 1) - L_{\text{tot}}(L_{\text{tot}} + 1) - S_{\text{tot}}(S_{\text{tot}} + 1)] \quad (2.264)$$

ricordando che mentre $\zeta_{LS} < 0$ vale per ipotesi, le diseuguaglianze $\zeta_{SS} < 0$ e $\zeta_{LL} < 0$ hanno carattere generale.

Poiché $S_{\text{tot}} = 0$ oppure $S_{\text{tot}} = 1$ si ha che E_{SS} può assumere, rispettivamente, i valori $+\frac{3}{4}|\zeta_{SS}|$ e $-\frac{1}{4}|\zeta_{SS}|$.

In modo analogo, per $L_{\text{tot}} = 0, 1, 2$ si ha, rispettivamente, $E_{LL} = +2|\zeta_{LL}|$, $E_{LL} = +|\zeta_{LL}|$ e $E_{LL} = -|\zeta_{LL}|$.

Si calcolano quindi le correzioni date da Eq. (2.264), osservando che in tutti i casi in cui $S_{\text{tot}} = 0$ oppure $L_{\text{tot}} = 0$ essa è nulla.

Applicando nell'ordine le correzioni al livello imperturbato $(np)(n'p)$ (valide per $n \neq n'$) emerge l'ordinamento di livelli schematizzato in Fig. 2.2: richiamando la definizione della notazione spettroscopica in Eq. (2.251), i livelli, in ordine decrescente di energia, sono

$$\underbrace{{}^1S_0 \quad {}^1P_1 \quad {}^1D_2 \quad {}^3S_1 \quad {}^3P_2 \quad {}^3P_1 \quad {}^3P_0 \quad {}^3D_3 \quad {}^3D_2 \quad {}^3D_1}_{\text{massima energia}} \quad (2.265) \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{minima energia}}$$

Per i multipletti 3P e 3D si osserva che le linee ad energia minore corrispondono a stati con il minimo J_{tot} ammissibile: questa configurazione è detta a *multipletti invertiti* e consegue dall'ipotesi $\zeta_{LS} < 0$.

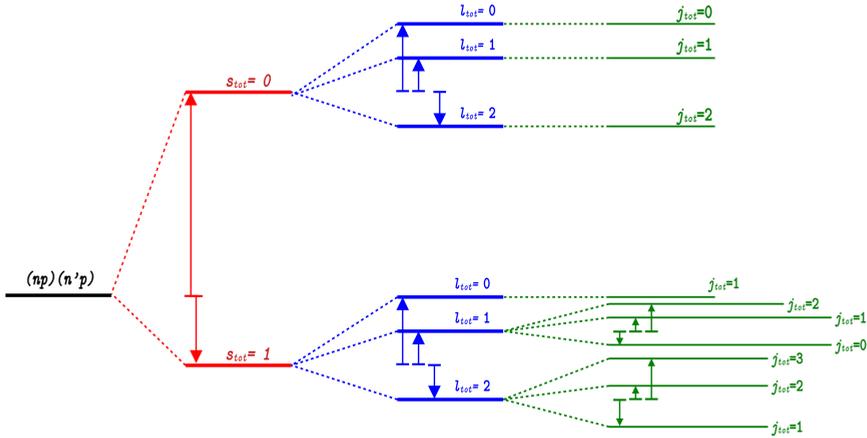


Figura 2.2: Correzioni secondo lo schema LS. In rosso le correzioni spin-spin, in blu le correzioni orbita-orbita e in verde le correzioni spin-orbita. Le frecce indicano l'entità e il segno della correzione apportata.

Soluzione del Problema 78

Con i tre livelli ${}^2P_{\frac{3}{2}}$, ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ e ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ è possibile costruire solo 3 combinazioni di due livelli:

$${}^2P_{\frac{3}{2}} \leftrightarrow {}^2P_{\frac{1}{2}}; {}^2P_{\frac{3}{2}} \leftrightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}; {}^2P_{\frac{1}{2}} \leftrightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}} \quad (2.266)$$

Si vede che le tre combinazioni soddisfano la regola di selezione $|\Delta J_{\text{tot}}| = 0, 1$. Tuttavia, solo nelle ultime due l'elettrone che dà luogo alla transizione può soddisfare anche il vincolo $\Delta L = \pm 1$.

In generale, quindi, il doppietto di struttura fine degli alcalini è dato dalle due transizioni

$${}^2P_{\frac{3}{2}} \leftrightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}; {}^2P_{\frac{1}{2}} \leftrightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}} \quad (2.267)$$

Soluzione del Problema 79

Si scrive il momento di dipolo magnetico totale $\boldsymbol{\mu}_{\text{tot}}$ come somma dei contributi portati da ciascuno degli N elettroni

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_{\text{tot}} &= -\frac{gL\mu_B}{\hbar} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\ell}_i - \frac{gS\mu_B}{\hbar} \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \\ &= -\frac{gL\mu_B}{\hbar} \mathbf{L}_{\text{tot}} - \frac{gS\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}_{\text{tot}} \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L}_{\text{tot}} + 2\mathbf{S}_{\text{tot}}) \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar} (2\mathbf{J}_{\text{tot}} - \mathbf{L}_{\text{tot}}) \end{aligned} \quad (2.268)$$

Il campo di induzione magnetica \mathbf{B} che agisce sul momento di dipolo magnetico è proporzionale al momento angolare orbitale totale

$$\mathbf{B} = \frac{\tilde{\zeta}}{\mu_B \hbar} \mathbf{L}_{\text{tot}} \quad (2.269)$$

dove $\mu_B \hbar$ è introdotto al denominatore affinché $\tilde{\zeta}$ abbia le dimensioni di un'energia.

Utilizzando la nota relazione che lega il momento torcente alla variazione temporale del momento angolare, si scrive, facendo uso della Eq. (2.268) e della Eq. (2.269)

$$\frac{d\mathbf{L}_{\text{tot}}}{dt} = \boldsymbol{\mu}_{\text{tot}} \times \mathbf{B}_{\text{tot}} = -\frac{2\tilde{\zeta}}{\hbar^2} \mathbf{J}_{\text{tot}} \times \mathbf{L}_{\text{tot}} \quad (2.270)$$

Si riconosce in Eq. (2.270) la struttura formale tipica di un moto di precessione. Infatti, ogni grandezza vettoriale \mathbf{v} che precece attorno ad un asse fisso con velocità angolare $\boldsymbol{\Omega}$ soddisfa l'equazione del moto

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{v} \quad (2.271)$$

Si può facilmente verificare che l'espressione

$$\boldsymbol{\Omega} = \frac{2\tilde{\zeta}}{\hbar^2} |\mathbf{J}_{\text{tot}}| \quad (2.272)$$

è dimensionalmente corretta.

Per dimostrare che anche \mathbf{S}_{tot} precece, si osserva che \mathbf{J}_{tot} è una costante del moto: quindi la sua derivata temporale è nulla. Perciò si deduce

$$\underbrace{\frac{d\mathbf{J}_{\text{tot}}}{dt}}_0 = \frac{d\mathbf{L}_{\text{tot}}}{dt} + \frac{d\mathbf{S}_{\text{tot}}}{dt} \implies \frac{d\mathbf{S}_{\text{tot}}}{dt} = -\frac{d\mathbf{L}_{\text{tot}}}{dt} \quad (2.273)$$

da cui, facendo uso del fatto che $\mathbf{L}_{\text{tot}} = \mathbf{J}_{\text{tot}} - \mathbf{S}_{\text{tot}}$,

$$\frac{d\mathbf{S}_{\text{tot}}}{dt} = \frac{2\tilde{\zeta}}{\hbar^2} \mathbf{J}_{\text{tot}} \times \mathbf{L}_{\text{tot}} = -\frac{2\tilde{\zeta}}{\hbar^2} \mathbf{J}_{\text{tot}} \times \mathbf{S}_{\text{tot}} \quad (2.274)$$

Pertanto \mathbf{L}_{tot} e \mathbf{S}_{tot} prececono attorno a \mathbf{J}_{tot} con la stessa velocità angolare $\boldsymbol{\Omega}$.

Per la determinazione dell'energia ζ , si fa uso dell'espressione nota per l'energia di accoppiamento spin-orbita, data dalla Eq. (2.264) ed esprimibile in forma vettoriale come

$$E_{\text{so}} = \frac{\tilde{\zeta}_{\text{LS}}}{2} \mathbf{L}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{S}_{\text{tot}} \quad (2.275)$$

che si può anche scrivere in termini di campo \mathbf{B} e momento magnetico totale di spin $\boldsymbol{\mu}_{\text{S}}$

$$E_{\text{so}} = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_{\text{S}} \cdot \mathbf{B}_{\text{tot}} = \frac{\tilde{\zeta}}{\hbar^2} \mathbf{L}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{S}_{\text{tot}} \quad (2.276)$$

Si ricava quindi che $\tilde{\zeta} = \hbar^2 \tilde{\zeta}_{\text{LS}}/2$ e perciò la Eq. (2.272) si riduce a

$$\boldsymbol{\Omega} = \tilde{\zeta}_{\text{LS}} |\mathbf{J}_{\text{tot}}| \quad (2.277)$$

Soluzione del Problema 80

La regola di Landè afferma che la separazione ΔE_{so} tra ciascuna coppia di livelli di struttura fine adiacenti caratterizzati da j_{tot} e $j_{tot} + 1$ è pari a

$$\Delta E_{so} = \zeta_{LS}(j_{tot} + 1) \tag{2.278}$$

La regola si applica in accoppiamento LS purché Z non sia troppo piccolo.

Un multipletto 3D è caratterizzato da $S_{tot} = 1$ e $L_{tot} = 2$: pertanto i valori ammissibili di J_{tot} sono $+1, +2$ e $+3$.

Esso si risolve pertanto in tre livelli di struttura fine traslati, rispetto al livello imperturbato orbita-orbita di un ammontare dato dalla Eq. (2.264), pari a

$$(a) E_{so}(J_{tot} = 1) = -3\zeta_{LS}; (b) E_{so}(J_{tot} = 2) = -\zeta_{LS}; (c) E_{so}(J_{tot} = 3) = +2\zeta_{LS} \tag{2.279}$$

È immediato verificare che la regola di Landè è soddisfatta: infatti la separazione tra il livello (a) e il livello (b) è pari a $2\zeta_{LS}$ mentre quella tra il livello (b) e il (c) è pari a $3\zeta_{LS}$.

Si osserva che, non avendo fatto ipotesi sul segno della costante di accoppiamento, il risultato è sempre valido: ciò che si modifica è l'ordinamento dei livelli. Infatti, se $\zeta_{LS} > 0$ (multipletto regolare) allora si ha $E_a < E_b < E_c$, con lo stato a J_{tot} maggiore a più alta energia; viceversa, se $\zeta_{LS} < 0$ (multipletto invertito) si ha $E_a > E_b > E_c$, con lo stato a J_{tot} maggiore a più bassa energia.

Soluzione del Problema 81

Si osserva che per lo stato S la correzione spin-orbita è nulla ($S_{tot} = 0$) e si indica con E_S la sua energia. Denominata E_P l'energia del livello P prima della correzione spin-orbita, occorre applicare le correzioni date dalla Eq. (2.264), che valgono

$$E_{so} \left(J_{tot} = \frac{1}{2} \right) = -\zeta_{LS}; E_{so} \left(J_{tot} = \frac{3}{2} \right) = +\frac{1}{2}\zeta_{LS} \tag{2.280}$$

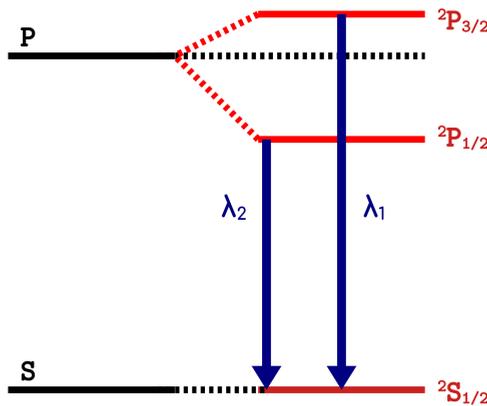


Figura 2.3: Diagramma dei livelli per il doppietto di struttura fine

Rappresentando l'ordinamento dei livelli come in Fig. 2.3, si osserva che le separazioni tra i due livelli che danno luogo alle transizioni sono $\Delta\epsilon_1 = E_P - E_S + \frac{1}{2}\zeta_{LS}$ e $\Delta\epsilon_2 = E_P - E_S - \zeta_{LS}$.

Poiché sono note le lunghezze d'onda associate, si può scrivere

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_1 - \Delta\epsilon_2 &= hc \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) = 1.986 \cdot 10^{-25} \text{J m} \left(\frac{1}{5890} - \frac{1}{5896} \right) \cdot 10^{10} \text{m}^{-1} \\ &= 3.432 \cdot 10^{-22} \text{J} = 2.142 \text{meV} \end{aligned} \tag{2.281}$$

D'altra parte, si ha che $\Delta\epsilon_1 - \Delta\epsilon_2 = \frac{3}{2}\zeta_{LS}$, quindi

$$\zeta_{LS} = \frac{2}{3} \cdot 2.142 \text{meV} = 1.428 \text{meV} \tag{2.282}$$

Soluzione del Problema 82

Ricordando che le regole di selezione per transizioni di dipolo elettrico sono:

- $\Delta L = \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$

si ottiene la soluzione riportata in Fig. 2.4

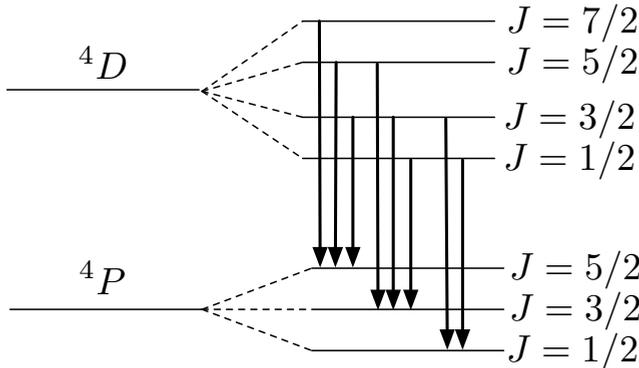


Figura 2.4: Diagramma dei livelli energetici e possibili transizioni considerate nel Problema 82

Soluzione del Problema 83

La struttura elettronica di stato fondamentale dell'argento è: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$, con un solo elettrone fuori da shell complete e numero quantico angolare orbitale $l = 0$. Pertanto

$$|\mu_z| = |\mu_{s,z}| = 1\mu_B \tag{2.283}$$

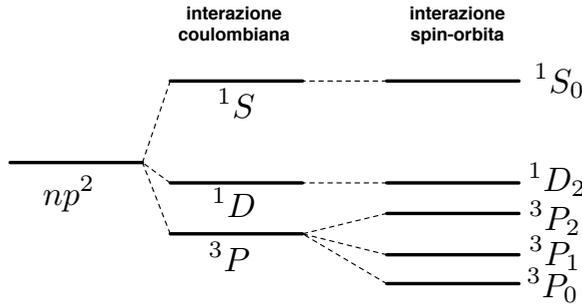


Figura 2.5: Splitting del livello np^2 con interazione Coulombiana e interazione Spin-Orbita.

dove il simbolo μ_B indica il magnetone di Bohr.

Quando tale momento magnetico è diretto come il campo e ha verso opposto, l'energia potenziale magnetica $E_{\text{mag,opposto}}$ vale

$$E_{\text{mag,opposto}} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \mu_{s,z} B = 0.58 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \quad (2.284)$$

Una fluttuazione termica che inverte l'orientazione del momento magnetico atomico comporta una energia $E_{\text{inversione}}$ data dalla differenza tra $E_{\text{mag,opposto}}$ e l'energia $E_{\text{mag,equivero}}$ che lo stesso momento magnetico ha quando è parallelo ed equivero al campo esterno. Dunque:

$$E_{\text{inversione}} = E_{\text{mag,opposto}} - E_{\text{mag,equivero}} = \mu_{s,z} B - (-\mu_{s,z} B) = 1.16 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \quad (2.285)$$

Poichè a temperatura ambiente vale che $k_B T = 25 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$, risulta evidente che è possibile che l'orientazione del momento magnetico atomico sia invertita per fluttuazione termica.

Soluzione del Problema 84

La soluzione è riportata graficamente in Fig. 2.5

Per tale configurazione risulta: $L = 3, S = 3/2, J = 3/2$. Quindi, il momento magnetico totale è:

$$\mu_J = \mu_L + \mu_S = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}} \mu_B = \sqrt{\frac{3}{5}} \mu_B \quad (2.286)$$

dove μ_B è il magnetone di Bohr.

Soluzione del Problema 85

La funzione d'onda elettronica globale per l'atomo di litio ($Z = 3$) e per l'atomo di berillio $Z = 4$ si possono esprimere in termini del determinante di Slater che contenga Z funzioni d'onda idrogenoidi a 1 elettrone. Si indica nel seguito la funzione d'onda monoelettronica per il k -esimo elettrone con la notazione compatta

$$\psi_{nl}^{(k)} \chi^{(k)} \quad (2.287)$$

dove ψ_{nl} indica la parte spaziale e χ lo spinore. Quest'ultimo può assumere solo due configurazioni α e β , corrispondenti allo stato di spin up e di spin down.

Per il litio, il determinante di Slater si esplicita nella forma seguente

$$\psi_{\text{Li}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^{(1)} \alpha^{(1)} & \psi_{1s}^{(1)} \beta^{(1)} & \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \\ \psi_{1s}^{(2)} \alpha^{(2)} & \psi_{1s}^{(2)} \beta^{(2)} & \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \\ \psi_{1s}^{(3)} \alpha^{(3)} & \psi_{1s}^{(3)} \beta^{(3)} & \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} \end{vmatrix} \quad (2.288)$$

Focalizzandosi sullo sviluppo del determinante, si ottiene

$$\begin{aligned} & \psi_{1s}^{(1)} \alpha^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} \beta^{(2)} \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} - \psi_{1s}^{(1)} \alpha^{(1)} \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \psi_{1s}^{(3)} \beta^{(3)} \\ & - \psi_{1s}^{(1)} \beta^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} \alpha^{(2)} \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} + \psi_{1s}^{(1)} \beta^{(1)} \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \psi_{1s}^{(3)} \alpha^{(3)} \\ & + \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} \alpha^{(2)} \psi_{1s}^{(3)} \beta^{(3)} - \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \psi_{1s}^{(2)} \beta^{(2)} \psi_{1s}^{(3)} \alpha^{(3)} \end{aligned} \quad (2.289)$$

Poiché si intende ragionare sulla simmetria, si può semplificare la trattazione osservando che la funzione $\Pi_{k,k'}$ definita come il prodotto, per due indici $k \neq k'$ qualsiasi, di due orbitali

$$\Pi_{k,k'} = \psi_{nl}^{(k)} \psi_{nl}^{(k')} \quad (2.290)$$

è simmetrica per scambio degli indici k, k' .²

Pertanto, la Eq. (2.289) si pone nella forma

$$\begin{aligned} & \Pi_{12} \alpha^{(1)} \beta^{(2)} \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} - \Pi_{13} \alpha^{(1)} \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \beta^{(3)} \\ & - \Pi_{12} \beta^{(1)} \alpha^{(2)} \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} + \Pi_{13} \beta^{(1)} \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \alpha^{(3)} \\ & + \Pi_{23} \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \alpha^{(2)} \beta^{(3)} - \Pi_{23} \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \beta^{(2)} \alpha^{(3)} \end{aligned} \quad (2.291)$$

ovvero

$$\begin{aligned} & \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} \Pi_{12} \left(\alpha^{(1)} \beta^{(2)} - \alpha^{(2)} \beta^{(1)} \right) + \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \Pi_{13} \left(\alpha^{(3)} \beta^{(1)} - \alpha^{(1)} \beta^{(3)} \right) + \\ & \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \Pi_{23} \left(\alpha^{(2)} \beta^{(3)} - \alpha^{(3)} \beta^{(2)} \right) \end{aligned} \quad (2.292)$$

Si riconosce nelle quantità tra parentesi la forma della funzione d'onda spinoriale di singoletto, che per compattezza si può scrivere come

$$S_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha^{(i)} \beta^{(j)} - \alpha^{(j)} \beta^{(i)} \right) = -S_{ji} \quad (2.293)$$

pertanto

$$\psi_{\text{Li}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} \Pi_{12} S_{12} + \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \Pi_{31} S_{31} + \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \Pi_{23} S_{23} \right] \quad (2.294)$$

Questa forma rende manifesta la simmetria della parte spaziale: infatti la permutazione di due indici k, k' non ne muta il segno. A titolo di esempio, se si applica l'operatore di

²Lo studente riconoscerà immediatamente che Π è proporzionale alla funzione d'onda spaziale di prova che è stata utilizzata per lo studio dell'atomo di elio se $nl = 1s$

permutazione \hat{P}_{12} che scambia gli indici 1 e 2 si ottiene

$$\begin{aligned} P_{12}\psi_{Li} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} \Pi_{21} S_{21} + \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \Pi_{32} S_{32} + \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \Pi_{13} S_{13} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} \Pi_{12} (-S_{12}) + \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \Pi_{23} (-S_{23}) + \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \Pi_{31} (-S_{31}) \right] \\ &= -\psi_{Li} \end{aligned} \quad (2.295)$$

da cui si evince che l'antisimmetria globale è garantita dalla parte spinoriale, in particolare, dal singoletto posto a fattore.

Incidentalmente, si deduce anche che lo stato fondamentale così costruito è un doppietto, poiché α può essere indifferentemente associato allo stato di spin up o di spin down.

La risoluzione nel caso dell'atomo di berillio $Z = 4$ procede sulla falsariga del procedimento illustrato per il litio: si scrive cioè

$$\psi_{Be} = \frac{1}{\sqrt{8}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^{(1)} \alpha^{(1)} & \psi_{1s}^{(1)} \beta^{(1)} & \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} & \psi_{2s}^{(1)} \beta^{(1)} \\ \psi_{1s}^{(2)} \alpha^{(2)} & \psi_{1s}^{(2)} \beta^{(2)} & \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} & \psi_{2s}^{(2)} \beta^{(2)} \\ \psi_{1s}^{(3)} \alpha^{(3)} & \psi_{1s}^{(3)} \beta^{(3)} & \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} & \psi_{2s}^{(3)} \beta^{(3)} \\ \psi_{1s}^{(4)} \alpha^{(4)} & \psi_{1s}^{(4)} \beta^{(4)} & \psi_{2s}^{(4)} \alpha^{(4)} & \psi_{2s}^{(4)} \beta^{(4)} \end{vmatrix} \quad (2.296)$$

ma piuttosto che sviluppare completamente il determinante ci si riconduce al caso precedente, per il quale è già nota la soluzione. Si scrive cioè, sviluppando rispetto alla prima riga,

$$\begin{aligned} &\psi_{1s}^{(1)} \alpha^{(1)} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^{(2)} \beta^{(2)} & \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} & \psi_{2s}^{(2)} \beta^{(2)} \\ \psi_{1s}^{(3)} \beta^{(3)} & \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} & \psi_{2s}^{(3)} \beta^{(3)} \\ \psi_{1s}^{(4)} \beta^{(4)} & \psi_{2s}^{(4)} \alpha^{(4)} & \psi_{2s}^{(4)} \beta^{(4)} \end{vmatrix} - \psi_{1s}^{(1)} \beta^{(1)} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^{(2)} \alpha^{(2)} & \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} & \psi_{2s}^{(2)} \beta^{(2)} \\ \psi_{1s}^{(3)} \alpha^{(3)} & \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} & \psi_{2s}^{(3)} \beta^{(3)} \\ \psi_{1s}^{(4)} \alpha^{(4)} & \psi_{2s}^{(4)} \alpha^{(4)} & \psi_{2s}^{(4)} \beta^{(4)} \end{vmatrix} \\ &+ \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^{(2)} \alpha^{(2)} & \psi_{1s}^{(2)} \beta^{(2)} & \psi_{2s}^{(2)} \beta^{(2)} \\ \psi_{1s}^{(3)} \alpha^{(3)} & \psi_{1s}^{(3)} \beta^{(3)} & \psi_{2s}^{(3)} \beta^{(3)} \\ \psi_{1s}^{(4)} \alpha^{(4)} & \psi_{1s}^{(4)} \beta^{(4)} & \psi_{2s}^{(4)} \beta^{(4)} \end{vmatrix} - \psi_{2s}^{(1)} \beta^{(1)} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^{(2)} \alpha^{(2)} & \psi_{1s}^{(2)} \beta^{(2)} & \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \\ \psi_{1s}^{(3)} \alpha^{(3)} & \psi_{1s}^{(3)} \beta^{(3)} & \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} \\ \psi_{1s}^{(4)} \alpha^{(4)} & \psi_{1s}^{(4)} \beta^{(4)} & \psi_{2s}^{(4)} \alpha^{(4)} \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2.297)$$

Ciascuno dei 4 determinanti 3×3 è esattamente riconducibile al determinante di Slater svolto per l'atomo di litio. Infatti:

- il quarto dei determinanti 3×3 in Eq. (2.297) è perfettamente identificabile con quello in Eq. (2.288). L'unica differenza è che l'indice k varia tra 2 e 4;
- il terzo determinante in Eq. (2.297) si differenzia dal quarto solo per la scelta del spinore β al posto di α nell'orbitale $2s$. Quindi, traslati gli indici e ripetendo lo svolgimento, si ottiene una formula uguale a quella in Eq. (2.294) ma con β al posto di α ;
- il primo e il secondo determinante si riconducono al terzo e al quarto in due passi. (1) Mediante una permutazione ciclica³ delle colonne, si portano gli orbitali $2s$ in testa; (2) a parte il pedice, è manifesto che il primo determinante corrisponde alla forma del terzo e il secondo a quella del quarto.

³Come noto, una tale permutazione non altera il segno del determinante.

Il ragionamento esposto e la formula in Eq. (2.294) portano ad una sola conclusione incontrovertibile: l'espressione in Eq. (2.297) è pari a

$$\begin{aligned} & \sqrt{2} \left\{ \psi_{1s}^{(1)} \alpha^{(1)} \left[\psi_{1s}^{(4)} \beta^{(4)} \Pi_{23} S_{23} + \psi_{1s}^{(3)} \beta^{(3)} \Pi_{42} S_{42} + \psi_{1s}^{(2)} \beta^{(2)} \Pi_{34} S_{34} \right] \right. \\ & \quad - \psi_{1s}^{(1)} \beta^{(1)} \left[\psi_{1s}^{(4)} \alpha^{(4)} \Pi_{23} S_{23} + \psi_{1s}^{(3)} \alpha^{(3)} \Pi_{42} S_{42} + \psi_{1s}^{(2)} \alpha^{(2)} \Pi_{34} S_{34} \right] \\ & \quad \psi_{2s}^{(1)} \alpha^{(1)} \left[\psi_{2s}^{(4)} \beta^{(4)} \Pi_{23} S_{23} + \psi_{2s}^{(3)} \beta^{(3)} \Pi_{42} S_{42} + \psi_{2s}^{(2)} \beta^{(2)} \Pi_{34} S_{34} \right] \\ & \quad \left. - \psi_{2s}^{(1)} \beta^{(1)} \left[\psi_{2s}^{(4)} \alpha^{(4)} \Pi_{23} S_{23} + \psi_{2s}^{(3)} \alpha^{(3)} \Pi_{42} S_{42} + \psi_{2s}^{(2)} \alpha^{(2)} \Pi_{34} S_{34} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.298)$$

Sfruttando la definizione della funzione $\Pi_{k,k'}$, si ha

$$\begin{aligned} & \sqrt{2} \left\{ \alpha^{(1)} \left[\beta^{(4)} \Pi_{14} \Pi_{23} S_{23} + \beta^{(3)} \Pi_{13} \Pi_{42} S_{42} + \beta^{(2)} \Pi_{12} \Pi_{34} S_{34} \right] \right. \\ & \quad - \beta^{(1)} \left[\alpha^{(4)} \Pi_{14} \Pi_{23} S_{23} + \alpha^{(3)} \Pi_{13} \Pi_{42} S_{42} + \alpha^{(2)} \Pi_{12} \Pi_{34} S_{34} \right] \\ & \quad \alpha^{(1)} \left[\beta^{(4)} \Pi_{14} \Pi_{23} S_{23} + \beta^{(3)} \Pi_{13} \Pi_{42} S_{42} + \beta^{(2)} \Pi_{12} \Pi_{34} S_{34} \right] \\ & \quad \left. - \beta^{(1)} \left[\alpha^{(4)} \Pi_{14} \Pi_{23} S_{23} + \alpha^{(3)} \Pi_{13} \Pi_{42} S_{42} + \alpha^{(2)} \Pi_{12} \Pi_{34} S_{34} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.299)$$

e raccogliendo a fattor comune

$$\begin{aligned} & 2\sqrt{2} \left\{ \Pi_{14} \Pi_{23} S_{23} (\alpha^{(1)} \beta^{(4)} - \beta^{(1)} \alpha^{(4)}) + \Pi_{13} \Pi_{42} S_{42} (\alpha^{(1)} \beta^{(3)} - \alpha^{(3)} \beta^{(1)}) \right. \\ & \quad \left. + \Pi_{12} \Pi_{34} S_{34} (\alpha^{(1)} \beta^{(2)} - \alpha^{(2)} \beta^{(1)}) \right\} \end{aligned} \quad (2.300)$$

Applicando, infine, la notazione per S_{ij}

$$4 \{ \Pi_{14} \Pi_{23} S_{23} S_{14} + \Pi_{13} \Pi_{42} S_{42} S_{13} + \Pi_{12} \Pi_{34} S_{34} S_{12} \} \quad (2.301)$$

si ottiene il risultato agognato

$$\psi_{Be} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Pi_{14} \Pi_{23} S_{23} S_{14} + \Pi_{13} \Pi_{42} S_{42} S_{13} + \Pi_{12} \Pi_{34} S_{34} S_{12} \} \quad (2.302)$$

Nuovamente, la simmetria della parte spaziale è palese, così come il fatto che l'antisimmetria globale di ψ_{Be} è garantita dalla presenza delle coppie di funzioni di singoletto (per convincersene, si immagini di applicare anche qui \hat{P}_{12}). Nel berillio, tuttavia, lo stato fondamentale è di singoletto, come si può dimostrare rapidamente applicando l'operatore \hat{S}_z .

Quindi entrambi gli atomi hanno la parte spaziale della funzione d'onda simmetrica.

Soluzione del Problema 86

Il comportamento dell'atomo di piombo, caratterizzato da un valore di Z elevato (82) sarà certamente meglio descritto dallo schema JJ mentre per l'atomo di alluminio ($Z = 13$) è più opportuno l'uso dello schema di Russell-Saunders.

Soluzione del Problema 87

Avendosi, nel caso generale,

$$\delta l = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{b}{2l+1} \quad (2.303)$$

ne discende che nel caso in esame ($l = 0$), si ricava agevolmente b in funzione di δl , il cui valore è dato dal testo ($\delta l = 2.2$)

$$b = \frac{2\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \delta l = 58.21 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad (2.304)$$

sicch 

$$Z^* = \frac{b}{r} + 1 \quad (2.305)$$

Il valore di r necessario per fornire il risultato numerico si pu  ricavare sfruttando il fatto che, grazie all'introduzione di δl , si pu  trattare l'atomo come se fosse idrogenoide. Il modello di Bohr impone allora che

$$r = (n^*)^2 \frac{a_0}{Z^*} \quad (2.306)$$

e dunque

$$Z^* = \frac{b}{(n^*)^2 a_0} Z^* + 1 \implies Z^* = \left(1 - \frac{b}{(n^*)^2 a_0}\right)^{-1} \quad (2.307)$$

Il potassio si colloca nel quarto periodo: quindi l'elettrone ottico ha $n = 4$ e il numero quantico efficace   $n^* = n - \delta l = 1.8$. Sostituendo i dati numerici si trova $Z^* = 1.51$.

Se ne deduce che l'azione di schermo esercitata dagli elettroni nei gusci completi sottostanti   quasi completa (se lo fosse, si avrebbe $Z^* = 1$).

Soluzione del Problema 88

Limitandosi ai dati forniti nel Problema 87, si trova, per diretta applicazione della Eq. (2.303) con il valore di b ricavato, che il confronto con i dati presenti in letteratura forniti nel testo del Problema 88   cos  riassumibile

$$\begin{aligned} \text{orbitale p } (l = 1) & \text{ valore calcolato: } \delta l = 0.733 \quad \text{in letteratura: } \delta l = 1.74 \\ \text{orbitale d } (l = 2) & \text{ valore calcolato: } \delta l = 0.44 \quad \text{in letteratura: } \delta l = 0.25 \\ \text{orbitale f } (l = 3) & \text{ valore calcolato: } \delta l = 0.31 \quad \text{in letteratura: } \delta l = 0.01 \end{aligned} \quad (2.308)$$

Il disaccordo che emerge   catastrofico ed   dovuto all'assunzione, infondata, che b sia costante per i quattro orbitali s, p, d, f .

In realt , b   una funzione del raggio r (dunque di l) e, sulla base dei dati forniti, il suo valore pu  essere facilmente calcolato per ciascun orbitale. Infatti, dalla Eq. (2.303) si

$$b(l) = \frac{2\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} (2l+1)\delta l \quad (2.309)$$

cosicch  il rapporto tra due valori di b calcolati per $l_1 \neq l_2$   pari a

$$\frac{b(l_1)}{b(l_2)} = \frac{(2l_1+1)\delta l^{(1)}}{(2l_2+2)\delta l^{(2)}} \quad (2.310)$$

Si assume allora come riferimento $l_2 = 0$, per il quale è noto che $b(l_2) = 58.21 \cdot 10^{-12}$ m e $\delta l^{(0)} = 2.2$; ne consegue, usando i valori di difetto quantico della letteratura,

$$\begin{aligned} b(1) &= \frac{1.74}{2.20} \cdot \frac{58.21 \cdot 10^{-12} \text{ m}}{3} = 1.53 \cdot 10^{-11} \text{ m} \\ b(2) &= \frac{0.25}{2.20} \cdot \frac{58.21 \cdot 10^{-12} \text{ m}}{5} = 1.32 \cdot 10^{-12} \text{ m} \\ b(3) &= \frac{0.01}{2.20} \cdot \frac{58.21 \cdot 10^{-12} \text{ m}}{7} = 3.8 \cdot 10^{-14} \text{ m} \end{aligned} \quad (2.311)$$

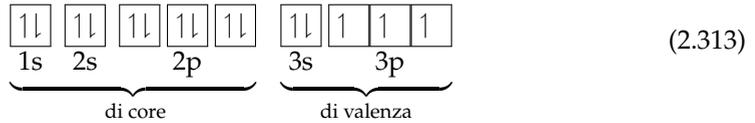
Per interpretare dal punto di vista fisico l'andamento numerico osservato, si può procedere al calcolo di Z^* come visto nel Problema 87. Si ricava allora

$$\underbrace{Z^*(s) = 1.51}_{\text{dal Problema 87}} \quad Z^*(p) = 1.04 \quad Z^*(d) = 1.002 \quad Z^*(f) = 1.00004 \quad (2.312)$$

dove la flessione del valore di Z^* segnala l'affievolirsi dell'interazione elettrone-nucleo. La causa è la minore penetrazione della funzione d'onda elettronica nelle regioni circumnucleari al crescere del numero quantico l .

Soluzione del Problema 89

Seguendo la regola dell'*aufbau* si devono disporre i 15 elettroni del fosforo secondo lo schema



La notazione spettroscopica risulta essere $4S_{\frac{3}{2}}$, essendo nullo il contributo al momento angolare e allo spin totale dei gusci s e p completamente occupati e dovendosi massimizzare lo spin totale (*prima regola di Hund*) per il sottoguscio $3p$ parzialmente occupato.

La velocità di precessione è nulla, $\mathbf{\Omega} = \mathbf{0}$, fatto che si può dedurre in almeno 2 modi, logicamente equivalenti

1. punto di vista geometrico. \mathbf{J}_{tot} coincide con \mathbf{S}_{tot} , condizione che determina l'impossibilità geometrica di un moto precessionale;
2. punto di vista elettromagnetico. $\mathbf{L}_{\text{tot}} = \mathbf{0}$. Quindi nessun campo di induzione magnetica agisce sul momento di dipolo magnetico totale (che è non nullo).

Per il sodio, che ha $Z = 11$, la notazione spettroscopica $2S_{\frac{1}{2}}$ chiarisce immediatamente che anche per esso $\mathbf{\Omega} = \mathbf{0}$. Ben differente è il caso del fluoro ($Z = 9$) che ha notazione spettroscopica $2P_{\frac{3}{2}}$.

In questo caso, \mathbf{J} precede ad una velocità angolare $\mathbf{\Omega}$ il cui modulo è pari a

$$\Omega = \frac{\zeta_{LS}}{\hbar^2} |\mathbf{J}_{\text{tot}}| = \frac{\zeta_{LS}}{\hbar} \sqrt{J_{\text{tot}}(J_{\text{tot}}+1)} = \frac{\sqrt{15} \zeta_{LS}}{2 \hbar} \quad (2.314)$$

dove la costante di accoppiamento può essere determinata dai dati sperimentali.

Soluzione del Problema 90

Il segno della costante di accoppiamento determina la configurazione di multipletti ordinari o invertiti.

Se la costante di accoppiamento è positiva, la configurazione più stabile è quella in cui i vettori \mathbf{L}_{tot} e \mathbf{S}_{tot} tendono all'antiparallelismo, mentre per valori negativi della costante di accoppiamento, essi tenderanno a disporsi parallelamente.

Ovviamente, la configurazione di perfetto (anti)parallelismo non può essere generalmente raggiunta per l'esistenza di una velocità di precessione non nulla.

Soluzione del Problema 91

Si osserva che con il campo di induzione applicato (1 T) e per gli elementi a basso Z considerati, ci si attende di dover applicare lo schema di accoppiamento di Russell-Saunders e che si manifesti l'effetto Zeeman.

Tenuto conto che la notazione spettroscopica per il litio, il fosforo e il fluoro è, rispettivamente, $^2S_{\frac{1}{2}}$, $^4S_{\frac{3}{2}}$ e $^2P_{\frac{3}{2}}$, la banale applicazione della formula per il fattore g di Landé restituisce il valore 2 per il litio e il fosforo e $4/3$ per il fluoro.

Il numero di sottolivelli in cui si risolve, per effetto dell'interazione con il campo \mathbf{B} , lo stato fondamentale è pari al numero di possibili valori che m_J può assumere: quindi si avranno 2 sottolivelli per il litio e 4 sottolivelli per il fosforo e il fluoro.

L'apertura massima del livello fondamentale (la distanza tra i sottolivelli a massima e minima energia) si ricava sfruttando la formula

$$E_{\text{mag}} = g\mu_B m_J B \quad (2.315)$$

che nel caso del litio dà un'apertura di 0.12 meV, nel caso del fosforo di 0.35 meV e nel caso del fluoro 0.23 meV.

Soluzione del Problema 92

L'affinità elettronica E_a è l'energia che viene rilasciata nella reazione di cattura di un elettrone libero da parte di un atomo neutro. In altri termini, per un generico atomo X, si ha



In modo del tutto equivalente, si può dire che E_a è pari, in modulo, all'energia di legame del sistema costituito dall'elettrone addizionato all'atomo neutro.

Le sue unità di misura sono quindi quelle tipiche di un'energia, ovvero il Joule, ma non è inusuale che possa essere espressa in eV, kJ mol^{-1} oppure kcal mol^{-1} .

Risulta massima per gli alogeni poiché i loro anioni hanno una configurazione elettronica con tutti i gusci occupati.

Soluzione del Problema 93

Perché gli autostati dell'energia dipendono anche dal numero quantico l : tale dipendenza risulta assente se l'elettrone sperimenta un potenziale elettrostatico globale coulombiano ($V \propto r^{-1}$), condizione che non si verifica negli atomi multielettronici per la presenza delle mutue interazioni elettroniche.

Soluzione del Problema 94

Diminuisce, poiché si riduce la sovrapposizione tra le funzioni d'onda.

Soluzione del Problema 95

Richiamando la forma per il momento di dipolo magnetico dovuto a \mathbf{J}

$$\boldsymbol{\mu}_J = - \left(\frac{\mu_B}{\hbar} g \right) \mathbf{J} \quad (2.317)$$

e tenendo conto del fatto che si esercita un momento torcente pari a $\boldsymbol{\mu}_J \times \mathbf{B}$, la Seconda equazione cardinale della Meccanica prescrive

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu}_J \times \mathbf{B} \quad (2.318)$$

Pertanto

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \underbrace{\left(\frac{\mu_B}{\hbar} g \mathbf{B} \right)}_{\boldsymbol{\Omega}} \times \mathbf{J} \quad (2.319)$$

dove l'identificazione del primo vettore a prodotto con la velocità angolare di precessione è possibile grazie al fatto che il modulo di \mathbf{J} deve conservarsi.

Soluzione del Problema 96

La velocità angolare $\boldsymbol{\Omega}$ è legata al fattore di Landé, per il calcolo del quale occorre la notazione spettroscopica. Per il litio, il fluoro e l'azoto (che appartiene allo stesso gruppo del fosforo) si ha $g_{\text{Li}} = g_{\text{N}} = 2$ e $g_{\text{F}} = 4/3$.

Per il boro ($^2P_{1/2}$) si ha $g_{\text{B}} = 2/3$ mentre per l'ossigeno (3P_2) si ha $g_{\text{B}} = 3/2$.

Se si tenta di calcolare il fattore di Landé per il berillio, il carbonio e il neon, invece, la formula restituisce un valore indeterminato perché non si ha moto di precessione. È opportuno segnalare che la ragione fisica per la quale non si ha precessione è però differente: nel caso del berillio e del neon è dovuta al fatto che i gusci elettronici sono tutti completamente occupati e non vi è quindi alcun contributo al momento magnetico per via angolare $\mathbf{L} = \mathbf{0}$ e per effetto dello spin $\mathbf{S} = \mathbf{0}$. Nel caso del carbonio, invece, l'ultimo sottoguscio non è completamente occupato e si ha $L = S = \hbar$ ma le interazioni interne cospirano affinché $\mathbf{J} = \mathbf{0}$, dando una cancellazione esatta dei due contributi.

Pertanto si ha la sequenza riportata nella seguente Tabella:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Ω	$2\mu_B\hbar^{-1}B$	0	$2/3\mu_B\hbar^{-1}B$	0	$2\mu_B\hbar^{-1}B$	$3/2\mu_B\hbar^{-1}B$	$4/3\mu_B\hbar^{-1}B$	0

Tabella 2.12: Velocità angolare Ω della precessione di \mathbf{J}

È pacifico che i risultati non si estendono a tutti i periodi successivi poiché per Z elevati cade in difetto lo schema di accoppiamento di Russell-Saunders, che deve essere sostituito da quello JJ .

Soluzione del Problema 97

La differenza è sottile eppure di portata concettuale molto grande: il metodo di Hartree-Fock estende e corregge il metodo di Hartree originale imponendo l'uso di una funzione d'onda totalmente antisimmetrica. Grazie a questa modifica, non solo risulta concettualmente coerente con la natura fermionica degli elettroni, ma migliora notevolmente l'accordo con i risultati sperimentali.

Capitolo 3

Fisica delle molecole

Syllabus - Questo capitolo presenta problemi sugli spettri roto-vibrazionali (prima sezione) e sulla struttura elettronica (seconda sezione) di molecole biatomiche. Nella prima sezione viene sostanzialmente affrontato il problema di determinazione dei livelli energetici rotazionali o vibrazionali, come essi vengano popolati a temperatura finita e, infine, quali transizioni possano tra essi avvenire per emissione o assorbimento di fotoni. Nella seconda sezione sono proposti problemi relativi alle proprietà strutturali (una volta che risulti assegnato un modello di potenziale interatomico), quelle di legame e quelle di struttura elettronica (queste ultime affrontate a livello di teoria elementare degli orbitali molecolari).

Riferimento bibliografico: L. Colombo, "Atomic and Molecular Physics - A primer" (second edition), IOP Publishing 2023 - ISBN 978-0-7503-5732-6 (print)

3.1 Spettri roto-vibrazionali di molecole biatomiche

3.1.1 Problemi

Problema 98

I moti vibrazionali delle molecole biatomiche sono, in buona approssimazione, descrivibili dal modello di oscillatore armonico. Ricordando che il potenziale V sperimentato da una particella attorno ad un punto di equilibrio stabile r_0 è ben approssimato dato dall'espressione

$$V(r) = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 \quad (3.1)$$

si dimostri che le vibrazioni di punto zero hanno frequenza ν_0 pari a

$$\nu_0 = \frac{\psi}{\mu^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\left. \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right|_{r=r_0}} \quad (3.2)$$

dove μ è la massa ridotta della molecola, e si determini il valore della costante di proporzionalità ψ .

Problema 99

Se si approssima il potenziale della molecola di HCl attorno alla distanza interatomica di equilibrio R_0 in forma parabolica come $U = \frac{k}{2}(R - R_0)^2$ si ottiene una frequenza vibrazionale pari a $\nu = 90$ THz. Determinare la costante k e l'ampiezza dell'oscillazione nello stato vibrazionale $v = 1$.

Problema 100

Determinare il livello rotazionale r più popolato a $T = 500$ K per le molecole HCl, HF e HBr e commentare il risultato.

Problema 101

Nota la costante di forza equivalente per una molecola di HCl pari a 470 N m^{-1} , stimare la differenza di energia tra il livello vibrazionale più basso e il primo livello eccitato.

Problema 102

Noto il momento di inerzia per una molecola di HCl pari a $I = 2.66 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, stimare la differenza di energia tra il livello rotazionale più basso e il primo livello eccitato.

Problema 103

A temperatura ambiente, le collisioni tra le molecole di HCl gassoso possono trasformare sufficiente energia cinetica in energia interna per eccitare diversi stati vibrazionali. A quale temperatura il numero di molecole nel primo stato vibrazionale eccitato è pari a $1/e$ (circa il 37%) del numero nello stato vibrazionale più basso?

Problema 104

Assumendo che la distanza internucleare per la molecola H_2 sia di 0.74 \AA , calcolare il rapporto tra il numero di molecole idrogeno negli stati rotazionali $r = 3, r = 2, r = 1$ (dove r è il numero quantico rotazionale) rispetto al numero di quelle nello stato $r = 0$ a temperatura ambiente.

Problema 105

Si calcoli il momento di inerzia per la molecola di idrogeno e si trovi la temperatura alla quale l'energia cinetica traslazionale media della molecola eguaglia la differenza di energia tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato rotazionali. Che conclusioni si possono trarre riguardo l'occupazione degli stati eccitati per la molecola di idrogeno a temperatura ambiente?

Problema 106

Si consideri un gas di molecole biatomiche alle tre diverse temperature $T_1 = 100 \text{ K}$, $T_2 = 300 \text{ K}$ e $T_3 = 1000 \text{ K}$. Calcolare il rapporto tra il numero di molecole che occupano due livelli che differiscono di una quantità ΔE , quando ΔE è dell'ordine

1. della separazione tra livelli rotazionali contigui;
2. della separazione tra livelli vibrazionali contigui;
3. della separazione tra livelli elettronici contigui.

Per semplicità si assuma che ogni livello sia non degenero, indipendentemente dal fatto che sia rotazionale, vibrazionale o elettronico. Infine, nel solo caso dei livelli rotazionali, discettare sulla validità dell'assunzione che essi non siano degeneri.

Problema 107

Il livello rotazionale più popolato di una molecola biatomica è $r = 7$ a $T = 700 \text{ K}$. Ricavare il momento di inerzia.

Problema 108

Sapendo che la distanza internucleare per H_2 è pari a 0.074 nm , calcolare il rapporto tra il numero di molecole H_2 negli stati rotazionali $r = 3, r = 2$ e $r = 1$ (sia r il numero quantico rotazionale) rispetto al numero di quelle nello stato $r = 0$ a temperatura ambiente. Rappresentare graficamente e commentare il risultato.

Problema 109

Calcolare l'energia e la lunghezza d'onda dei fotoni assorbiti dalla molecola $^{200}\text{Hg}^{35}\text{Cl}$ nelle seguenti transizioni tra stati rotazionali:

1. prima transizione: $r = 0 \rightarrow r = 1$

2. seconda transizione: $r = 1 \rightarrow r = 2$.

Si assuma per la distanza internucleare il valore $R_0 = 2.23 \text{ \AA}$.

Problema 110

Una molecola biatomica omonucleare ha lunghezza di legame di 2.7 \AA e viene dissociata da fotoni UV con lunghezza d'onda 150 nm . Sapendo che il livello rotazionale più popolato a $T = 600 \text{ K}$ è quello con $r = 2$ e la frequenza di punto zero è di 600 THz . Si supponga di poter descrivere tale molecola tramite il potenziale di Morse

$$V_{\text{Morse}} = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_0)]\}^2 \quad (3.3)$$

dove r_0 è la lunghezza di legame nel punto di minimo, D_e l'energia di dissociazione e il parametro a in approssimazione armonica si calcola essere

$$a = \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \omega \quad (3.4)$$

dove ω e μ sono rispettivamente la pulsazione caratteristica e la massa ridotta della molecola.

Determinare

1. il valore numerico esatto dei parametri del potenziale di Morse per la molecola in esame;
2. la lunghezza d'onda della radiazione emessa nella transizione tra gli stati vibrazionali $v = 3$ e $v = 2$ e chiarire se tale lunghezza d'onda corrisponda a radiazione nello spettro infrarosso o nello spettro ultravioletto.

Problema 111

Sapendo che l'ossigeno molecolare è descritto dal potenziale di Lennard-Jones

$$V(r) = Ar^{-12} + Br^{-6}$$

dove r è la distanza inter-nucleare, $A = 49.826 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{12}$ e $B = 32.069 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$, calcolare

1. la pulsazione caratteristica della molecola;
2. il livello rotazionale più popolato a $T = 300 \text{ K}$;
3. la lunghezza d'onda della radiazione emessa nella transizione tra i livelli rotazionali $r = 7$ e $r = 8$.

Problema 112

La molecola HBr possiede un momento di inerzia pari a $I = 3.29 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ e la separazione tra i suoi primi due livelli vibrazionali è pari a 324 meV . Calcolare

1. la separazione tra i livelli vibrazionali $v = 2$ e $v = 3$;

2. la separazione tra i primi due livelli rotazionali;
3. la lunghezza di legame;
4. la costante di forza per l'interazione ione-ione in approssimazione armonica;
5. la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica assorbita nella transizione $r = 2 \rightarrow r = 3$.

Problema 113

Una molecola biatomica ha costante di forza $k = 30 \text{ N m}^{-1}$, massa ridotta $\mu = 0.97 \text{ u.m.a.}$ ed energia totale di -2.3 eV quando la distanza di legame è pari al valore di equilibrio $r_0 = 2.3 \text{ \AA}$. Per essa:

1. calcolare l'energia di punto zero;
2. determinare la regione dello spettro in cui ricade il fotone emesso nella transizione tra stati rotazionali $r = 8 \rightarrow r = 9$;
3. spiegare perché se la molecola fosse omonucleare lo spettro non sarebbe osservabile;
4. calcolare il livello rotazionale che ha energia pari al livello vibrazionale con $v = 2$.

Problema 114

Una molecola biatomica eteronucleare ha massa ridotta $\mu = 12.4 \text{ u.m.a.}$, costante di forza di legame pari a 327 N m^{-1} e lunghezza di legame pari a 1.2 \AA . Determinare

1. la separazione in energia (espressa in meV) tra i livelli vibrazionali $v = 3$ e $v = 2$;
2. l'energia del fotone emesso (espressa in meV) nella transizione tra i livelli rotazionali $r = 3$ e $r = 2$;
3. il livello rotazionale più popolato a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Problema 115

Si consideri una molecola di azoto per la quale si sa che

- la transizione vibrazionale $n = 2 \leftrightarrow n = 1$ è caratterizzata da un'energia pari a 0.340 eV ;
- il livello rotazionale più popolato a $T = 500 \text{ K}$ è quello caratterizzato dal numero quantico $r_{\text{max}} = 9$.

Usando queste informazioni, determinare:

1. il valore della costante di forza del legame, esprimendola in unità in N m^{-1} , e il valore della lunghezza d'equilibrio del legame, esprimendola in unità \AA
2. il livello vibrazionale più popolato alla temperatura $T = 500 \text{ K}$.

[Suggerimento: si assuma che il numero $N(n, T)$ di molecole che occupano lo stato vibrazionale n sia dato dall'espressione di Boltzmann $N(v, T) \sim \exp[-hv(n + 1/2)/k_B T]$ quando il sistema è all'equilibrio alla temperatura T .]

Problema 116

La transizione tra gli stati vibrazionali $v = 0 \leftrightarrow v = 1$ nella molecola di HCl è caratterizzata da un'energia di 0.369 eV mentre la transizione tra gli stati rotazionali $r = 0 \leftrightarrow r = 1$ ha energia di 2.64 meV.

Determinare:

1. la costante di forza del legame, espressa in N m^{-1} ;
2. la lunghezza d'equilibrio del legame, espressa in \AA ;
3. il rapporto $N(r = 2)/N(r = 0)$ tra il numero di molecole nello stato rotazionale eccitato $r = 2$ e il numero di molecole nello stato $r = 0$ quando le molecole sono all'equilibrio alla temperatura $T = 100 \text{ K}$.

Problema 117

Si consideri una molecola biatomica omomonucleare descritta dal potenziale di Lennard-Jones

$$V_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

con $\epsilon = 2.5 \text{ eV}$ e $\sigma = 2.1 \text{ \AA}$.

Calcolare

1. la lunghezza d'equilibrio r_0 del legame, espressa in \AA ;
2. la costante di forza del legame k , espressa in N m^{-1} ;
3. l'energia potenziale V_0 , espressa in eV, che la molecola assume nella sua configurazione di minima energia;
4. l'energia di dissociazione E_{diss} , ovvero l'energia necessaria per portare i due atomi costituenti la molecola ad una separazione inter-nucleare infinita.

Problema 118

Due molecole O_2 (lunghezza di legame $r_0 = 1.16 \text{ \AA}$, costante di forza $k = 1230 \frac{\text{N}}{\text{m}}$), si trovano inizialmente nei loro stati vibrazionale e rotazionale fondamentali. Esse si dirigono l'una contro l'altra collinearmente con velocità in modulo pari a v_x , finché non si urtano. Dopo l'urto, si allontanano con velocità ancora collineari e in modulo pari a $v_x/3$.

Sapendo che esse emergono dall'urto negli stati eccitati $v = 1, r = 1$, determinare

1. la velocità di impatto v_x , espressa in m s^{-1} ;
2. la frequenza ν del fotone emesso nella transizione $v = 1 \rightarrow v = 0$, espressa in THz;
3. l'energia \mathcal{E} rilasciata nella transizione $r = 1 \rightarrow r = 0$, espressa in meV.

Problema 119

Il legame di una molecola biatomica omonucleare composta da due atomi di massa 16 u.m.a. è descritto dal potenziale di Lennard-Jones $V(r) = Ar^{-12} - Br^{-6}$ con $A = 49.826 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{12}$ e $B = 32.069 \text{ eV} \cdot \text{Å}^6$. Determinare:

1. la lunghezza di equilibrio del legame;
2. la pulsazione vibrazionale caratteristica della molecola;
3. il livello rotazionale più popolato a $T = 300 \text{ K}$.

Problema 120

Si osserva che la molecola HBr, caratterizzata da una lunghezza di legame di $r_0 = 1.41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, mostra una separazione tra i primi due livelli vibrazionali pari a 324 meV. Determinare

1. la separazione tra i primi due livelli rotazionali, in unità meV;
2. la costante di forza del legame, espressa in unità N m^{-1} ;
3. il livello rotazionale più popolato a $T = 160 \text{ K}$.

Problema 121

La frequenza fondamentale di rotazione della molecola HF è di $\nu = 1.233 \text{ THz}$ mentre la lunghezza d'onda λ del fotone emesso nella prima transizione vibrazionale è di $2.435 \mu\text{m}$. Calcolare

1. la distanza di equilibrio internucleare R_0 di questa molecola trascurando il moto relativo dei due nuclei;
2. la costante di forza del legame H-F.

Problema 122

Spiegare perché una molecola biatomica può essere modellizzata come un oscillatore armonico semplice ignorando, in prima approssimazione, il suo moto rotatorio. [Suggerimento: riflettere sulle scale di energia.]

Problema 123

Dare una stima della separazione in energia tra i livelli vibrazionali della molecola di idrogeno e la più piccola separazione che esiste tra i livelli rotazionali. Stimare per quale velocità angolare di rotazione l'energia rotazionale eguaglia l'energia vibrazionale per $v = 1$.

Problema 124

Si consideri una molecola di acqua. I dati sperimentali mostrano che sono necessari $493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ per rompere il legame O-H.

1. Esprimere l'energia in unità del sistema internazionale e in eV;
2. assumendo che la rottura del legame avvenga collisionalmente, calcolare la velocità nel sistema di riferimento del centro di massa delle due molecole di acqua incidenti (una sola di esse verrà dissociata);
3. assumendo che la rottura del legame avvenga per via radiativa, calcolare la lunghezza d'onda del fotone incidente e la regione dello spettro e.m. in cui ricade;
4. stimare la temperatura alla quale, in condizioni di equilibrio, 1 molecola di acqua su 1 milione è dissociata;
5. stimare il rapporto tra OH e molecole d'acqua neutre che ci si attende a temperatura ambiente.

Problema 125

Scrivere il potenziale di Morse associato ai due legami O-H dell'acqua usando i dati del Problema 124 e sapendo che la lunghezza di equilibrio del legame è 0.9584 \AA e ipotizzando una frequenza caratteristica che corrisponda ad un numero d'onda dell'ordine di 3400 cm^{-1} .

Problema 126

Nel 1933, il fisico John Slater ha mostrato come il teorema del viriale possa essere opportunamente adattato per spiegare la stabilità delle molecole biatomiche. Dopo aver letto l'articolo originale di Slater ¹

1. scrivere la forma che assume il teorema del viriale per una molecola biatomica;
2. elencare le approssimazioni introdotte da Slater per la derivazione;
3. dire in quali condizioni la formulazione modificata del teorema del viriale si riconduce a quella già nota;
4. riassumere le conclusioni tratte da Slater circa il ruolo dell'energia potenziale e dell'energia cinetica nella stabilizzazione del legame;
5. spiegare il senso fisico del termine aggiuntivo nell'espressione del viriale.

¹L'articolo è disponibile all'indirizzo <https://doi.org/10.1063/1.1749227>

Problema 127

Si assuma che l'energia potenziale di una molecola biatomica possa essere espressa in termini della distanza internucleare r

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r} \quad (3.6)$$

dove A e B sono delle opportune costanti numeriche valide per la molecola considerata.

Dopo aver determinato le dimensioni fisiche di A e B , calcolare i valori numerici che devono assumere affinché la distanza di equilibrio sia $r_0 = 0.7 \text{ \AA}$ e l'energia nel minimo sia $E(r_0) = -27.2 \text{ eV}$. Infine, usando la formulazione del viriale di Slater, determinare l'energia cinetica media e l'energia potenziale media per $r = r_{\text{eq}}$ e per $r = 1.2 \text{ \AA}$.

Problema 128

Determinare i parametri del potenziale di Morse sapendo che la frequenza di punto zero della molecola è 72 THz e che l'energia di legame vale -0.1 eV se la distanza tra i nuclei è 3.5 \AA .

Problema 129

Calcolare il momento di inerzia di una molecola biatomica eteronucleare sapendo che il livello rotazionale più popolato a $T = 373.15 \text{ K}$ è il sesto. Dare quindi una stima della lunghezza di legame sapendo che uno degli atomi che la compone è il fluoro.

Problema 130

Calcolare la massa ridotta di una molecola biatomica descritta dal potenziale di Morse seguente

$$E_{\text{Morse}}(r) = 5.16 \text{ eV} \left[1 - \exp \left(-2.618 \text{ \AA}^{-1} \cdot (r - 1.208 \text{ \AA}) \right) \right]^2 \quad (3.7)$$

e determinare quanto vale l'energia cinetica media $\langle T \rangle$ per $r = 2.40 \text{ \AA}$. Assumendo che la molecola sia omonucleare, dire di quale molecola si tratta.

[Suggerimento: sfruttare la massa ridotta]

Problema 131

Si consideri la molecola di monossido di azoto (NO) e si costruisca il potenziale di Lennard-Jones $E_{\text{LJ}}(r)$ che la descrive sapendo che la distanza di equilibrio è pari a 1.15 \AA e la sua frequenza caratteristica è di 56.3 THz . Sulla base della parametrizzazione ottenuta, calcolare la forza di richiamo nel punto in cui $E_{\text{LJ}}(r) = 0$.

3.1.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 98

Si osserva preliminarmente che nell'espressione

$$V(r) = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 \quad (3.8)$$

la derivata seconda calcolata in r_0 deve assumere valore positivo affinché il punto di equilibrio sia stabile.

Si riconosce nella Eq. (3.8) la forma del potenziale quadratico di un oscillatore armonico unidimensionale: posto, infatti, $r - r_0 = x$ si può scrivere

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \quad (3.9)$$

dove la costante di forza k , la pulsazione angolare ω e la massa ridotta μ del sistema sono legate fra loro e dipendono dal valore della derivata seconda del potenziale in r_0 come prescritto dalla coppia di equazioni

$$k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0}; \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.10)$$

Lo spettro discreto di energie dell'oscillatore armonico è noto: denotato con v l'indice intero si ha

$$E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.11)$$

La pulsazione angolare di punto zero è quindi $\omega_0 = \omega/2$: passando alla frequenza ν_0 e sfruttando le relazioni in Eq. (3.10) si ha

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega}{2} = \underbrace{\frac{1}{4\pi}}_{\psi} \frac{1}{\mu^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0}} \quad (3.12)$$

che dimostra la tesi e determina il coefficiente ψ

Soluzione del Problema 99

La massa ridotta μ della molecola di HCl si calcola come

$$\mu = \left(\frac{1}{m_{\text{H}}} + \frac{1}{m_{\text{Cl}}} \right)^{-1} = 0.98 \text{ u.m.a.} \quad (3.13)$$

dove 1 u.m.a. (unità di massa atomica) è pari $1.66054 \cdot 10^{-27}$ kg.

Sfruttando il legame tra ω e k espresso in Eq. (3.10) e ricordando $\omega = 2\pi\nu$, si ha

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \implies k = 4\pi^2 \nu^2 \mu = 520 \text{ N m}^{-1} \quad (3.14)$$

Per quanto riguarda l'ampiezza dell'oscillazione, si osserva che nei punti di inversione del moto l'energia totale è pari all'energia potenziale e che $(R - R_0)$ corrisponde, in tali punti, esattamente all'ampiezza A : pertanto, sfruttando l'espressione per k trovata in Eq. (3.14),

$$\frac{3}{2}h\nu = \frac{1}{2}kA^2 \implies A = \sqrt{\frac{3h\nu}{k}} = \sqrt{\frac{3h}{4\pi^2\nu\mu}} = 0.185 \text{ \AA} \quad (3.15)$$

Soluzione del Problema 100

La probabilità di occupazione del livello energetico corrispondente al numero rotazionale r è data da

$$n_r = C(2r + 1)\exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right) \quad (3.16)$$

dove la costante di normalizzazione C soddisfa il vincolo $C = 1/\sum_{r=0}^{\infty} n_r$, mentre $E_r = \frac{\hbar^2}{2I}r(r+1)$ è l'energia rotazionale associata al livello r -esimo.

Poiché nel testo si richiede di valutare il rapporto con il livello fondamentale ($r = 0$), non è necessario valutare C e si scrive

$$\frac{n_r}{n_0} = (2r + 1)\exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

e pertanto la funzione da massimizzare in funzione dell'indice r è

$$f(r) = (2r + 1)\exp\left(-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T}r(r+1)\right) \quad (3.18)$$

Sebbene la funzione $f(r)$ sia definita per punti, è possibile assumere che essa sia continua e valutare la posizione del massimo imponendo la nullità della derivata prima. Si ricava allora che

$$r_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{4Ik_B T}{\hbar^2}} - 1 \right) \quad (3.19)$$

che fornisce un'indicazione della posizione del massimo, da arrotondare all'intero più vicino. Per $T \rightarrow 0$, la formula può restituire un valore di r_{\max} negativo: in tali casi, il livello più popolato è $r = 0$, come si può dimostrare eseguendo lo studio di funzione.

Per il calcolo del momento di inerzia $I = \mu R^2$, occorre consultare la letteratura per ottenere le lunghezze di legame R delle molecole indicate e la tavola periodica per il calcolo della massa ridotta.

Si trova che

$$\begin{aligned} R_{\text{HF}} &= 0.917 \text{ \AA} ; R_{\text{HCl}} = 1.27 \text{ \AA} ; R_{\text{HBr}} = 1.41 \text{ \AA} \\ \mu_{\text{HF}} &= 0.957 \text{ u.m.a.} ; \mu_{\text{HCl}} = 0.980 \text{ u.m.a.} ; \mu_{\text{HBr}} = 0.995 \text{ u.m.a.} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Calcolando il momento di inerzia e sfruttando la formula in Eq. (3.19) per $T = 500 \text{ K}$ si ha $r_{\max} = 3.5 \simeq 3$ per HCl, $r_{\max} = 2.4 \simeq 2$ per HF e $r_{\max} = 4.0$ per HBr.

Soluzione del Problema 101

Dall'espressione generale dello spettro di energie dell'oscillatore armonico $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$, si ottiene che la separazione tra due livelli contigui qualsiasi è $\hbar\omega$.

Inoltre, poiché $m\omega^2 = k$ si ricava immediatamente, per la molecola di HCl,

$$\Delta E_{v,v+1} = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.667 \cdot 10^{-20} \text{J} = 354 \text{ meV} \quad (3.21)$$

Soluzione del Problema 102

Dall'espressione dell'energia rotazionale E_r si ricava, per la molecola di HCl,

$$E_{r=1} - E_{r=0} = \frac{\hbar^2}{I} = 4.18 \cdot 10^{-22} \text{J} = 2.61 \text{ meV} \quad (3.22)$$

Soluzione del Problema 103

Sfruttando la statistica di Maxwell-Boltzmann si ha

$$\frac{n_{v=1}}{n_{v=0}} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (3.23)$$

Imponendo che il rapporto valga e^{-1} si ottiene

$$T = \frac{\hbar\omega}{k_B} = \frac{354 \text{ meV}}{8.617 \cdot 10^{-2} \text{ meV K}^{-1}} = 4108 \text{ K} \quad (3.24)$$

Soluzione del Problema 104

Richiamando quanto già ottenuto nei problemi precedenti, si ha che

$$\frac{n_r}{n_0} = (2r + 1) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} r(r + 1)\right) \quad (3.25)$$

calcolato il momento di inerzia della molecola di idrogeno (usando $\mu = 0.504$ u.m.a., $R = 0.74 \text{ \AA}$) si ha, per $T = 300 \text{ K}$,

$$\frac{n_3}{n_0} = 0.208 ; \frac{n_2}{n_0} = 0.862 ; \frac{n_1}{n_0} = 1.670 \quad (3.26)$$

Soluzione del Problema 105

Il momento di inerzia si calcola rapidamente come $I = \mu R^2$. utilizzando i dati del problema precedente si ottiene $I = 4.58 \cdot 10^{-48} \text{ kg m}^2$.

E' già stato mostrato che la differenza di energia tra i primi due livelli rotazionali è pari a \hbar^2/I , pertanto

$$\frac{\hbar^2}{I} = \frac{3}{2} k_B T \implies T = \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{I k_B} = 117 \text{ K} \quad (3.27)$$

Quindi a temperatura ambiente ci si aspetta che i livelli con $r > 0$ siano non trascurabilmente popolati.

Soluzione del Problema 106

Le energie tipiche delle transizioni elettroniche sono dell'ordine dell' eV; per i livelli rotazionali esse sono dell'ordine del meV mentre per i livelli vibrazionali sono dell'ordine di 300 meV.

Calcolando $k_B T$ per 1000 K, 300 K e 100 K si ottiene, rispettivamente, 86.17 meV, 25.85 meV, 8.617 meV.

Si deve dunque solo procedere al calcolo del rapporto tra le popolazioni nei due livelli considerati (assumendo l'assenza di degenerazione) secondo la formula

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3.28)$$

Se $\Delta E = 8.617 \text{ meV}$ (separazione tra i primi due livelli rotazionali) il rapporto assume i valori 0.89, 0.96 e 0.99 a 100 K, 300 K e 1000 K, rispettivamente.

Invece, se la separazione è quella tipica dei livelli vibrazionali, si ha, nell'ordine, $9.1 \cdot 10^{-6}$, 0.021 e 0.313.

Nel caso, infine, in cui ΔE è dell'ordine dell'elettronvolt, il rapporto si mantiene sempre considerevolmente piccolo ma aumenta vertiginosamente al crescere della temperatura ($4.0 \cdot 10^{-51}$ a 100 K, $1.6 \cdot 10^{-17}$ a 300 K e $9.12 \cdot 10^{-6}$ a 1000 K).

Per quanto riguarda la plausibilità dell'ipotesi di non degenerazione dei livelli, mentre nel caso di livelli elettronici o vibrazionali essa può essere ben fondata, nel caso di livelli rotazionali essa non può essere accettata, discendendo dal fatto che ad un autovalore non nullo dell'operatore \hat{L}^2 (che determina l'energia rotazionale) non corrisponde un solo autovalore dell'operatore \hat{L}_z . Pertanto, i $2l + 1$ stati con $l(l + 1)$ fissato, sono degeneri.

Soluzione del Problema 107

Invertendo l'espressione per r_{\max} in Eq. (3.19) si può ricavare facilmente il momento di inerzia, usando la temperatura ($T = 700 \text{ K}$)

$$I = \frac{\hbar^2}{4k_B T} (2r_{\max} + 1) = 6.473 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2 = 3.898 \text{ u.m.a.} \cdot \text{\AA}^2 \quad (3.29)$$

Ricordando che il momento di inerzia per la molecola di idrogeno è di $0.276 \text{ u.m.a.} \cdot \text{\AA}^2$ mentre per la molecola di cloro si ottiene $70.05 \text{ u.m.a.} \cdot \text{\AA}^2$, si vede che il valore è fisicamente plausibile.

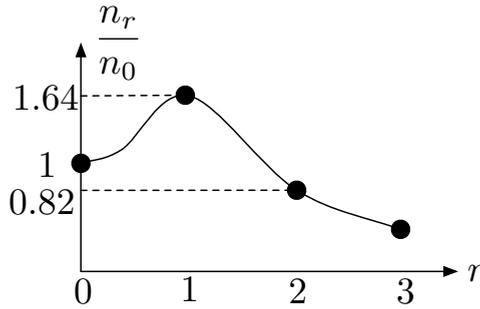


Figura 3.1: Grafico qualitativo del popolamento dei livelli rotazionali trattati nel Problema 108

Soluzione del Problema 108

Siano n_0 ed n_r i numeri di molecole rispettivamente nello stato rotazionale fondamentale e di numero quantico r quando il sistema è all'equilibrio alla temperatura T . Applicando la statistica di Boltzmann si ottiene che

$$\frac{n_r}{n_0} = (2r + 1) \exp[-(E_r - E_0)/K_b T] = (2r + 1) \exp[-(\hbar^2/2I)r(r + 1)/k_b T] \quad (3.30)$$

dove E_0 e E_r sono le rispettive energie rotazionali, I è il momento d'inerzia molecolare, k_B la costante di Boltzmann.

Usando il valore $T = 300$ K e calcolando I per la molecola H_2 si ottiene

$$\text{per } r = 1 \quad \frac{n_1}{n_0} = 1.64 \quad \text{per } r = 2 \quad \frac{n_2}{n_0} = 0.82 \quad \text{per } r = 3 \quad \frac{n_3}{n_0} < 0.5 \quad (3.31)$$

corrispondente ad un andamento mostrato in Fig. 3.1. Pertanto, concludiamo che lo stato rotazionale più popolato a temperatura ambiente non è quello fondamentale.

Soluzione del Problema 109

La separazione ΔE_r in energia tra due livelli rotazionali adiacenti di una molecola biatomica è data da

$$\Delta E_r = \frac{\hbar^2}{I} r \quad (3.32)$$

dove I è il momento di inerzia della molecola. Per la molecola $^{200}\text{Hg}^{35}\text{Cl}$ tale momento d'inerzia è facilmente calcolato come:

$$I = \mu R_0^2 = 2.48 \cdot 10^{-45} \text{ kg m}^2 \quad (3.33)$$

dove μ è la massa ridotta della molecola. Risulta pertanto

$$\Delta E_{r=0 \rightarrow r=1} = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (3.34)$$

$$\Delta E_{r=1 \rightarrow r=2} = 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (3.35)$$

Soluzione del Problema 110

1. Il problema fornisce chiaramente il valore $r_0 = 2.7 \text{ \AA}$, l'energia di dissociazione

$$D_e = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{150 \text{ nm}} = 8.266 \text{ eV} \quad (3.36)$$

e la pulsazione caratteristica $\omega = 4\pi\nu_0 = 7.54 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$. Resta da determinare la massa ridotta μ .

Dalla conoscenza del livello rotazionale più popolato, $r = 2$, alla temperatura assegnata, $T = 600 \text{ K}$, si ricava il momento di inerzia I secondo la formula

$$I = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{(2r_{\max} + 1)\hbar}{2} \right)^2 = \frac{1}{8.284 \cdot 10^{-21} \text{ J}} \cdot \left(\frac{5}{2} \cdot 1.055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \right)^2 = 8.391 \cdot 10^{-48} \text{ kg m}^2 \quad (3.37)$$

pertanto

$$\mu = \frac{I}{r_0^2} = 1.15 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \quad (3.38)$$

Quindi

$$a = 7.54 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \cdot \sqrt{\frac{1.15 \cdot 10^{-28} \text{ kg}}{2 \cdot 8.266 \cdot 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ J}}} = 4.9716 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1} \quad (3.39)$$

2. La lunghezza d'onda della radiazione emessa è pari a

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.0 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{1.2 \cdot 10^{15} \text{ Hz}} = 250 \text{ nm} \quad (3.40)$$

Ricordando che lo spettro visibile si estende tra i 400 e i 700 nm è palese che la radiazione ricade nello spettro dell'ultravioletto.

Soluzione del Problema 111

1. Il punto di minimo si valuta imponendo l'annullamento della derivata prima e si ha

$$r_0 = \left(\frac{A}{B} \right)^{\frac{1}{6}} = \left(2 \cdot \frac{49.826}{32.069} \text{ \AA}^6 \right)^{\frac{1}{6}} = 1.208 \text{ \AA}$$

L'approssimazione parabolica attorno al punto di minimo del potenziale di Lennard-Jones, data da

$$\frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2 V(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_0} \quad r^2 = \frac{18B}{r_0^8} r^2 = \frac{18 \cdot 32.069 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6}{(1.208 \text{ \AA})^8} r^2 = (2040 \text{ kg s}^{-2}) r^2$$

da cui si ricava facilmente la pulsazione caratteristica ω

$$\omega = \sqrt{\frac{2 \cdot 2040 \text{ kg s}^{-2}}{\frac{15.994}{2} \text{ u.m.a.}}} = 554.3 \text{ THz}$$

2. Dopo aver calcolato che il momento di inerzia I è pari a $I = \mu r_0^2 = 1.938 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$, si ricava che il livello rotazionale più popolato a 300 K è dato da

$$r_{\max} = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\hbar} \sqrt{Ik_B T} - 1 \right) = 7.995 \simeq 8$$

cioè l'ottavo.

3. Ricordando che lo spettro rotazionale è dato dalla formula generale

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1)$$

per la transizione $r = 8 \rightarrow r = 7$ si ha l'emissione di un fotone con energia

$$\Delta E_{\text{rot}} = 4.591 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 286.5 \text{ meV}$$

4. Passando al calcolo della frequenza associata all'energia ricavata si ottiene

$$\nu = \frac{\Delta E_{\text{rot}}}{h} = \frac{0.2865 \text{ eV}}{4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}} = 69.27 \text{ THz}$$

Soluzione del Problema 112

1. Lo spettro vibrazionale è equispaziato: pertanto la separazione tra due qualunque livelli successivi, ν_{i+1} e ν_i è di 324 meV.
2. Per quanto riguarda lo spettro rotazionale è sufficiente ricordare che esso è dato dalla formula generale

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1) \quad (3.41)$$

La separazione tra i primi due livelli rotazionali è quindi pari a

$$\Delta E_{\text{rot}}(r = 1 \leftrightarrow r = 0) = \frac{\hbar^2}{I} = 2.11 \text{ meV} \quad (3.42)$$

3. La lunghezza di legame r_0 si ricava dal momento di inerzia I , noto, e la massa ridotta, ricavabile essendo nota la composizione atomica

$$\mu = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Br}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}} = 0.995 \text{ u.m.a.} = 1.653 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (3.43)$$

si ha

$$r_0 = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{3.29 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2}{1.653 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 1.41 \text{ \AA} \quad (3.44)$$

4. La costante di forza del legame, in virtù della approssimazione parabolica, è data da

$$k = \mu \omega^2 \quad (3.45)$$

dove ω , la pulsazione caratteristica, discende dalla separazione tra i livelli vibrazionali

$$\omega = \frac{\Delta E_{\text{vibr}}}{\hbar} = \frac{0.326 \text{ eV}}{6.582 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}} = 495.3 \text{ THz} \quad (3.46)$$

Pertanto

$$k = 1.653 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (4.95 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1})^2 = 405.5 \text{ N m}^{-1} \quad (3.47)$$

5. Il fotone assorbito nella transizione rotazionale $r = 2 \rightarrow r = 3$ ha energia ϵ

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot 6 = 2.11 \text{ meV} \cdot 3 = 6.33 \text{ meV} \quad (3.48)$$

e quindi la lunghezza d'onda vale

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\epsilon} = 1.959 \cdot 10^{-4} \text{ m} \quad (3.49)$$

Soluzione del Problema 113

1. La pulsazione caratteristica è pari a

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 136 \text{ THz} \quad (3.50)$$

quindi l'energia di punto zero è pari a $h\nu_0 = 45.08 \text{ meV}$

2. La separazione tra le righe dello spettro rotazionale si ricava ricordando che lo spettro rotazionale è dato dalla formula

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1) \quad (3.51)$$

Pertanto l'energia ϵ del fotone emesso è pari a

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot (90 - 72) = \frac{\hbar^2}{2 \cdot (\mu r_0^2)} \cdot 18 = 7.33 \text{ meV} \quad (3.52)$$

e la lunghezza d'onda è $\lambda = \frac{hc}{\epsilon} = 0.17 \text{ mm}$

3. Perché la molecola non avrebbe dipolo elettrico (permanente)

4. Eguagliando le espressioni che forniscono lo spettro rotazionale e quello vibrazionale

$$\hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1) \quad (3.53)$$

si ottiene, per $v = 2$

$$224.6 \text{ meV} = 0.4072 \text{ meV} \cdot r(r+1) \quad (3.54)$$

risolvendo rispetto a r si ottiene 23.

Soluzione del Problema 114

1. Dopo aver determinato la frequenza caratteristica ν

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 20.06 \text{ THz} \quad (3.55)$$

si calcola immediatamente la separazione in energia tra i livelli vibrazionali: $h\nu = 82.95 \text{ meV}$.

2. Dopo aver determinato il momento di inerzia della molecola I come $I = \mu r_0^2 = 2.97 \cdot 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, si calcola la costante rotazionale B

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I c} = 94.41 \text{ m}^{-1} = 0.9441 \text{ cm}^{-1} \quad (3.56)$$

e l'energia del fotone emesso nella transizione tra i livelli rotazionali $r = 3$ e $r = 2$

$$E_{r=3 \rightarrow r=2} = 6Bhc = 0.702 \text{ meV} \quad (3.57)$$

3. Il livello rotazionale più popolato a $T = 25^\circ\text{C} = 298.15\text{K}$ è dato da

$$r_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{4Ik_{\text{B}}T}{\hbar^2}} - 1 \right) = 9.985 \simeq 10 \quad (3.58)$$

Soluzione del Problema 115

1. L'energia della transizione vibrazionale $2 \leftrightarrow 1$ si esprime come

$$\Delta E = h\nu \quad (3.59)$$

dove la frequenza ν è data da

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.60)$$

Trattandosi di una molecola di azoto, la massa ridotta risulta $\mu = m_{\text{N}}/2 = 7.0035 \text{ u.m.a.} = 1.163 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Pertanto

$$k = 4\pi^2 \nu^2 \mu = \frac{4\pi^2 \mu (\Delta E)^2}{h^2} = 3103 \text{ N m}^{-1} \quad (3.61)$$

La lunghezza di equilibrio l_0 del legame si ricava ricordando che il livello rotazionale r_{\max} più popolato ad una data temperatura T è dato da

$$r_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{4Ik_{\text{B}}T}{\hbar^2}} - 1 \right) = \frac{1}{2} \left(l_0 \sqrt{\frac{4\mu k_{\text{B}}T}{\hbar^2}} - 1 \right) \quad (3.62)$$

Sostituendo i dati numerici risulta che $l_0 = 1.1181 \text{ \AA}$.

2. Usando la formula suggerita per la distribuzione $N(n, T)$, il livello n più popolato è quello che verifica la condizione $dN(n, T)/dn = 0$.

Il calcolo esplicito di tale derivata rende evidente che la sola soluzione possibile sia $\nu = 1$, vale a dire che: il livello vibrazionale più popolato è sempre quello fondamentale, indipendentemente dalla temperatura.

Soluzione del Problema 116

1. Si calcola la massa ridotta del sistema ricorrendo alla tavola periodica

$$M = \frac{m_{\text{Cl}}m_{\text{H}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}} = 0.98 \text{ u.m.a.} = 1.628 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (3.63)$$

L'energia della transizione vibrazionale $v = 0 \leftrightarrow v = 1$ si esprime come

$$\Delta E = \hbar\omega \quad (3.64)$$

dove la pulsazione ω è legata alla costante di forza del legame k

$$M\omega^2 = k \quad (3.65)$$

Pertanto si ricava che

$$k = M \left(\frac{\Delta E}{\hbar} \right)^2 = 511 \text{ N m}^{-1} \quad (3.66)$$

2. La lunghezza di equilibrio del legame si ricava partendo dall'espressione che fornisce l'energia del fotone scambiato nella transizione $r \leftrightarrow r + 1$

$$\Delta E_{\text{rot}} = 2Bhc(r + 1) = \frac{\hbar^2}{I}(r + 1) \quad (3.67)$$

Nel caso $r = 0$, sostituendo al momento di inerzia I l'espressione in termini di l_0 , $I = Ml_0^2$, si ha

$$l_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{M\Delta E_{\text{rot}}}} = 1.27 \text{ \AA} \quad (3.68)$$

3. Il rapporto tra le due popolazioni è dato da

$$\frac{N(r)}{N(0)} = (2r + 1) \exp \left[-\frac{Bhcr(r + 1)}{k_{\text{B}}T} \right] \quad (3.69)$$

che per $r = 2$ e $T = 100 \text{ K}$

$$\frac{N(2)}{N(0)} = 5 \exp \left(-\frac{3\hbar^2}{Ik_{\text{B}}T} \right) = 12.6 \quad (3.70)$$

Soluzione del Problema 117

1. La lunghezza di equilibrio della molecola è il valore di r_0 per cui l'energia potenziale è minima. Calcolando la derivata dell'energia potenziale rispetto a r e ponendola uguale a zero

$$\frac{dV_{\text{LJ}}}{dr} = 24\epsilon \left[\frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right] = 0 \quad (3.71)$$

si ricava immediatamente che la lunghezza di equilibrio r_0 è pari a

$$r_0 = 2^{1/6}\sigma \approx 2.556 \text{ \AA} \quad (3.72)$$

2. In approssimazione armonica, la costante di forza k del legame è data dal valore della derivata seconda dell'energia potenziale rispetto a r valutata in r_0 . Si ha quindi che

$$\begin{aligned}
 k &= \left. \frac{d^2 V_{\text{LJ}}}{dr^2} \right|_{r=r_0} = 24\epsilon \left[\frac{312\sigma^{12}}{r_0^{14}} - \frac{42\sigma^6}{r_0^8} \right] = \\
 &= \frac{624\epsilon}{r_0^2} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right] \approx 1.63 \times 10^4 \text{ N m}^{-1}
 \end{aligned} \tag{3.73}$$

3. L'energia potenziale V_0 nella configurazione di minima energia si ottiene sostituendo r_0 nell'espressione del potenziale di Lennard-Jones:

$$V_0 = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right] = -2\epsilon = -5 \text{ eV} \tag{3.74}$$

4. L'energia di dissociazione E_d si ottiene come differenza tra l'energia E_∞ del sistema nel caso in cui i due atomi sono a distanza infinita l'uno dall'altro e l'energia E_0 assunta dal sistema all'equilibrio.

Se la distanza r tende all'infinito si osserva che l'energia potenziale tende a zero, mentre dalla soluzione del punto (c) si ha che nella sua configurazione a minima energia il sistema ha energia di -5 eV. Pertanto

$$E_d = 0 - V_0 = 5 \text{ eV} \tag{3.75}$$

Soluzione del Problema 118

1. Il principio di conservazione dell'energia prescrive

$$m_{\text{O}_2} v_x^2 = \frac{1}{9} m_{\text{O}_2} v_x^2 + 2(\Delta E_{\text{vib}}) + 2(\Delta E_{\text{rot}}) \tag{3.76}$$

dove ΔE_{vib} e ΔE_{rot} rappresentano, rispettivamente, l'energia richiesta per promuovere la molecola dal livello roto-vibrazionale fondamentale a quello con $v = 1$ e $r = 1$.

Pertanto, poiché

$$\Delta E_{\text{vib}} = \hbar \omega_{\text{vib}} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 141.63 \text{ meV} \quad : \quad \Delta E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{\mu r_0^2} = 0.1942 \text{ meV} \tag{3.77}$$

si ha

$$v_x = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}}}{m_{\text{O}_2}}} = 980.92 \text{ m s}^{-1} \tag{3.78}$$

2. La frequenza ν del fotone emesso nella transizione $v = 1 \rightarrow v = 0$ è pari a

$$\nu = \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{h} = 34 \text{ THz} \tag{3.79}$$

3. l'energia \mathcal{E} rilasciata nella transizione $r = 1 \rightarrow r = 0$ è pari a 0.1942 meV

Soluzione del Problema 119

1. La lunghezza di equilibrio r_0 del legame si trova imponendo che $\left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_{r_0} = 0$. Si ottiene

$$r_0 = \left(2 \frac{A}{B} \right)^{\frac{1}{6}} = \left(2 \frac{49.826}{32.069} \text{ \AA}^6 \right)^{\frac{1}{6}} = 1.208 \text{ \AA} \quad (3.80)$$

2. La pulsazione vibrazionale caratteristica discende dall'approssimazione armonica del potenziale, che equivale a imporre

$$\left. \frac{1}{2} \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right|_{r_0} r^2 = \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 \quad (3.81)$$

dove μ è la massa efficace della molecola. Pertanto

$$\omega = \sqrt{\left. \frac{1}{\mu} \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right|_{r=r_0}} = \sqrt{\frac{1}{\mu} \frac{18B}{r_0^8}} = 5.55 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad (3.82)$$

3. Il momento di inerzia I è pari a

$$I = \mu r_0^2 = 1.938 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2 \quad (3.83)$$

quindi il livello rotazionale più popolato a 300 K è dato da

$$r_{\max} = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\hbar} \sqrt{Ik_B T} - 1 \right) = 7.995 \simeq 8 \quad (3.84)$$

Soluzione del Problema 120

1. Si calcola la massa ridotta

$$\mu = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Br}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}} = 0.995 \text{ u.m.a.} = 1.653 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (3.85)$$

e si ricava il momento di inerzia $I = \mu r_0^2 = 3.29 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$. Sfruttando il fatto che lo spettro rotazionale è dato da

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1) \quad (3.86)$$

si trova quindi che la separazione tra i primi due livelli rotazionali è

$$\Delta E_{\text{rot}}(r=1 \leftrightarrow r=0) = \frac{\hbar^2}{I} = 2.11 \text{ meV} \quad (3.87)$$

2. Lo spettro vibrazionale è equispaziato: pertanto, per qualunque coppia di $v, v+1$ (con $v \geq 1$) si ha che l'energia di transizione è legata alla pulsazione ω dalla relazione

$$\omega = \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{\hbar} = 492 \text{ THz} \quad (3.88)$$

e si ha quindi che la costante di forza, k , è pari a

$$k = \omega^2 \mu = 400 \text{ N m}^{-1} \quad (3.89)$$

3. Il livello rotazionale più popolato a $T = 160 \text{ K}$ è

$$r_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{4Ik_{\text{B}}T}{\hbar^2}} - 1 \right) = 2 \quad (3.90)$$

Soluzione del Problema 121

1. L'energia rotazionale si calcola mediante la formula

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1) \quad (3.91)$$

dove r è il numero quantico dello stato rotazionale. Per lo stato fondamentale, $r = 1$ e quindi

$$E_{r=1} = \frac{\hbar^2}{I} \quad (3.92)$$

Possiamo quindi ricavare la frequenza ν come

$$\nu = \frac{E_{r=1}}{h} = \frac{\hbar}{2\pi I} \quad (3.93)$$

Dal momento che ν è nota, possiamo ricavare il momento di inerzia I : dalla precedente equazione si ottiene $I = 1.36 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$. A questo punto, poiché $I = \mu R_0^2$ e la massa ridotta del sistema è calcolabile facendo uso della tavola periodica

$$\mu = \left(\frac{1}{m_{\text{H}}} + \frac{1}{m_{\text{F}}} \right)^{-1} = 1.05 \text{ u.m.a.} \quad (3.94)$$

si ottiene $R_0 = \sqrt{I/\mu} = 0.927$.

2. La costante di forza del legame, k è legata alla frequenza f del fotone emesso nella transizione vibrazionale secondo la relazione

$$k = 4\pi^2 f^2 \mu \quad (3.95)$$

Ricordando che $\lambda f = c$, dalla precedente equazione si ricava

$$k = \frac{4\pi^2 c^2 \mu}{\lambda^2} = 1043 \text{ N m}^{-1} \quad (3.96)$$

Soluzione del Problema 122

E' noto che le energie associate ai modi puramente vibrazionali delle molecole sono di almeno un ordine di grandezza superiori a quelle associate ai loro modi rotazionali. Similmente a quanto fatto nella trattazione dello spettro dell'idrogeno, si può procedere prima allo studio dei livelli vibrazionali e quindi di quelli rotazionali, che costituiscono un vago analogo della *struttura fine* dell'idrogeno.

Questo non implica che lo spettro rotazionale sia trascurabile rispetto a quello vibrazionale: infatti, si è visto nei problemi precedenti che i livelli rotazionali eccitati sono

apprezzabilmente popolati rispetto a quelli vibrazionali per temperature dell'ordine di 300 K.

Una conseguenza di questo stato di cose è già nota allo studente: si ricorderà, infatti, che nello studio dei gas biatomici ideali la molecola viene trattata come un manubrio rigido, animato solo da moto traslatorio (3 gradi di libertà) e rotatorio (2 gradi di libertà).

Soluzione del Problema 123

Dai dati spettroscopici (Raman) risulta che il numero d'onda associato allo stiramento del legame nella molecola di idrogeno è $\kappa = 4342 \text{ cm}^{-1}$ e la frequenza caratteristica è pertanto $\nu = c\kappa = 1.30 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$. La separazione tra i livelli vibrazionali è quindi pari a $h\nu = 0.538 \text{ eV}$.

I dati sperimentali comunicano, inoltre, che la lunghezza di legame è $r_0 = 0.74 \text{ \AA}$: quindi il momento di inerzia è pari a $I = \mu r_0^2 = 0.276 \text{ u.m.a.} \cdot \text{\AA}^2$. La più piccola separazione tra i livelli rotazionali δE_r^{min} è quella che esiste tra il livello $r = 0$ (per il quale $E_r = 0$) e il livello $r = 1$ ed è pari a

$$\delta E_r^{\text{min}} = \frac{\hbar^2}{I} = 15.15 \text{ meV} \quad (3.97)$$

Il modo vibrazionale con $\nu = 1$ ha un'energia pari a $3/2 h\nu = 0.807 \text{ eV}$: affinché un modo rotazionale possieda una tale energia occorre che la velocità angolare ω soddisfi l'equazione

$$\frac{1}{2} I \omega^2 = 0.807 \text{ eV} \quad (3.98)$$

Sostituendo il valore del momento di inerzia si trova $\omega = 2.375 \cdot 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$. Si può stimare che ciascun atomo è caratterizzato da una velocità tangenziale di rotazione che ordine di grandezza 10 km s^{-1} (elevata, ma non fisicamente impossibile) e che il livello rotazionale associato è l'ottavo.

Soluzione del Problema 124

1. Ricordando che in una mole sono presenti un numero di entità pari al numero di Avogadro ($N_a = 6.022 \cdot 10^{23}$) e che un elettronvolt è pari all'energia posseduta da una carica elementare sottoposta ad una differenza di potenziale di 1 Volt ($1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$), risulta che l'energia di dissociazione del legame O-H è pari a

$$E_{\text{O-H}} = 493.4 \text{ kJ mol}^{-1} = 8.193 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 5.114 \text{ eV} \quad (3.99)$$

2. La massa della molecola d'acqua è di 18.015 u.m.a.: è pertanto palese che per energie dell'ordine dell'elettronvolt il regime cinematico può essere ben descritto senza ricorrere alla formulazione relativistica. Nel sistema di riferimento del centro di massa, le leggi di conservazione dell'energia e della quantità di moto impongono

le seguenti restrizioni sulle velocità

$$\begin{aligned} Mv^2 &= \frac{1}{2}Mv_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 + \frac{1}{2}m_3v_3^2 + E_{\text{O-H}} \\ 0 &= Mv_{1x} + m_2v_{2x} + m_3v_{3x} \\ 0 &= Mv_{1y} + m_2v_{2y} + m_3v_{3y} \\ 0 &= Mv_{1z} + m_2v_{2z} + m_3v_{3z} \end{aligned} \quad (3.100)$$

dove M è la massa di una molecola d'acqua, m_2, m_3 le masse dei frammenti H e OH e i due membri delle quattro equazioni si riferiscono, con ovvio significato dei simboli, alla situazione prima e dopo la collisione.

Chiaramente, il sistema è indeterminato, ma si può osservare che il valore minimo dell'energia cinetica complessiva iniziale Mv^2 compatibile con le leggi di conservazione è pari a $E_{\text{O-H}}$. Esso corrisponde alla situazione fisica nella quale tutta l'energia cinetica viene sfruttata per la rottura del legame e le tre particelle finali hanno velocità (finale) nulla nel riferimento del centro di massa. Pertanto

$$v = \left(\frac{E_{\text{O-H}}}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = 5.234 \text{ km s}^{-1} \quad (3.101)$$

3. Si ha

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{O-H}}} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{5.114 \text{ eV}} = 242.5 \text{ nm} \quad (3.102)$$

La radiazione ricade nell'ultravioletto (UVC).

4. Per ottenere una stima della temperatura, si può trattare la dissociazione assimilandola alla transizione in assorbimento in un sistema a due livelli energetici non degeneri, con separazione pari a $E_{\text{O-H}}$. Affinché la probabilità di occupazione del livello più energetico sia pari a 10^{-6} si dovrà allora avere

$$10^{-6} = \exp\left(-\frac{E_{\text{O-H}}}{k_{\text{B}}T}\right) \implies T = \frac{E_{\text{O-H}}}{6k_{\text{B}} \ln(10)} \simeq 4300 \text{ K} \quad (3.103)$$

5. A temperatura ambiente (298 K), si ottiene il valore

$$\exp\left(-\frac{E_{\text{O-H}}}{k_{\text{B}}T}\right) \simeq 1.38 \cdot 10^{-87} \quad (3.104)$$

Soluzione del Problema 125

Per definire univocamente il potenziale di Morse, occorre fissare tre parametri: (1) l'energia di dissociazione D_e , calcolata in precedenza, pari a 5.114 eV; (2) la lunghezza del legame all'equilibrio r_0 , che è data (0.9584 Å); (3) la costante di forza del legame, che determina il parametro a nella forma generale del potenziale

$$E_{\text{Morse}}(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2 \quad (3.105)$$

L'approssimazione parabolica del potenziale attorno al punto di equilibrio garantisce che

$$\frac{1}{2}(\mu\omega^2)r^2 = \frac{1}{2}(2a^2D_e)r^2 \implies a^2 = \frac{\mu\omega^2}{2D_e} \quad (3.106)$$

dove la massa ridotta si può calcolare a partire dalle masse dell'atomo di ossigeno e di idrogeno ($\mu = 0.948$ u.m.a.) e la frequenza caratteristica si ricava dal numero d'onda $\kappa = \lambda^{-1}$ (indicato nel testo) secondo l'identità

$$\omega = 2\pi\nu = (2\pi c)\kappa = 640.4 \text{ THz} \quad (3.107)$$

da cui $a^2 = 3.94 \cdot 10^{-20} \text{ m}^{-2}$ e quindi $a = 1.985 \text{ \AA}^{-1}$.

Il potenziale di Morse per il legame considerato si scrive, di conseguenza, come

$$E_{\text{Morse}}(r) = 5.114 \text{ eV} \left(1 - e^{-1.985 \text{ \AA}^{-1}(r-0.9584 \text{ \AA})} \right)^2 \quad (3.108)$$

Soluzione del Problema 126

(a) Slater ha mostrato che, sotto opportune condizioni, il teorema del viriale per una molecola biatomica lega il valor medio dell'energia cinetica T e dell'energia potenziale V del sistema con l'energia totale E e la separazione internucleare R secondo la coppia di equazioni

$$T = -E - R \frac{dE}{dR} \quad ; \quad V = 2E + R \frac{dE}{dR} \quad (3.109)$$

(b) L'autore pone molta attenzione nello specificare che il ragionamento resta valido fintantoché è possibile trascurare la vibrazione di punto zero e fintantoché vale l'approssimazione di Born-Oppenheimer (proposta 6 anni prima, nel 1927²). Difatti, è proprio la necessità di mantenere i nuclei fissati che fa scaturire la differenza tra E e la banale somma $\langle V \rangle + \langle T \rangle$ giacché è necessaria, in generale, una forza esterna per mantenere i nuclei a distanza R tra loro.

(c) La formulazione specifica per le molecole biatomiche si riconduce alla forma più generale in due casi: (I) quando R corrisponde alla distanza di equilibrio R_{eq} , poiché si annulla puntualmente la derivata prima dE/dR , e (II) per separazione internucleare infinita, poiché si annulla asintoticamente sempre la derivata prima. Per $R \rightarrow 0$ il contributo aggiuntivo non è necessariamente nullo poiché la derivata può divergere più rapidamente di $1/R$.

(d) In generale, la stabilizzazione può aversi sia riducendo l'energia potenziale sia riducendo l'energia cinetica. Ad energia totale fissata, però, le due diminuzioni non sono indipendenti. Slater dedica l'intera prima colonna della pagina 690 alla descrizione del processo di stabilizzazione del legame: senza alcuna pretesa di completezza, si può qui riassumere la trattazione dicendo che, secondo Slater, è la rapida crescita dell'energia cinetica, dovuta al confinamento, a determinare la repulsione per $R < R_{\text{eq}}$ e dunque, la stabilizzazione verso il valore R_{eq} . Nelle regioni in cui $R > R_{\text{eq}}$ la diminuzione dell'energia cinetica che porta alla stabilizzazione del legame è, invece, data dal fatto che

²Testo originale: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>. Traduzione: <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/manby/papers/bornop.pdf>

la distanza internucleare è sufficientemente grande da non determinare un confinamento apprezzabile: l'elettrone, muovendosi nella regione internucleare, sperimenta però una barriera di potenziale, dovuti all'assemblamento della carica spaziale, che ne determina il "frenamento".

(e) Il termine aggiuntivo rappresenta il contributo all'energia associato all'azione di una forza che mantiene i nuclei ad una distanza definita: infatti, tale forza è nulla, ovvero non è necessario alcun vincolo, solo quando R è estremamente grande oppure quando R corrisponde alla distanza di equilibrio.

Soluzione del Problema 127

Poiché il testo del problema fornisce sia la posizione del minimo ($r_0 = 0.7 \text{ \AA}$) sia l'energia nel punto di minimo, imponendo la condizione di stazionarietà

$$\left. \frac{dE}{dr} \right|_{r=r_0} = -12 \frac{A}{r_0^{13}} + \frac{B}{r_0^2} = 0 \quad (3.110)$$

si ricava

$$B = \frac{12A}{r_0^{11}} \quad (3.111)$$

pertanto

$$E(r_0) = -27.2 \text{ eV} \implies -\frac{11A}{r_0^{12}} = -27.2 \text{ eV} \quad (3.112)$$

cioè $A = 34.23 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{12}$ e quindi $B = 20.773 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$, che determinano così l'andamento del potenziale, illustrato in Fig. 3.2 nell'intervallo $40 \text{ pm} \leq R \leq 250 \text{ pm}$ evidenziando la posizione del minimo (70 pm) e la sua energia (-27.2 eV).

Il teorema del viriale ricavato da Slater prescrive le due condizioni

$$\langle T \rangle = -E - R \frac{dE}{dR} \quad \langle V \rangle = 2E + R \frac{dE}{dR} \quad (3.113)$$

ma per $R = 0.7 \text{ \AA}$ la derivata prima dell'energia si annulla e si può quindi scrivere

$$\text{all'equilibrio: } \langle T \rangle = 27.2 \text{ eV} \quad \langle V \rangle = -54.4 \text{ eV} \quad (3.114)$$

Per $r = 1.2 \text{ \AA}$, invece, il valore della derivata è non nullo e il termine aggiuntivo è pari a

$$\left. r \frac{dE}{dr} \right|_{r=1.2 \text{ \AA}} = \left. -12 \frac{A}{r^{12}} + \frac{B}{r} \right|_{r=1.2 \text{ \AA}} = 17.265 \text{ eV} \quad (3.115)$$

quindi

$$\text{a } r = 1.2 \text{ \AA: } \langle T \rangle = 9.935 \text{ eV} \quad \langle V \rangle = -37.135 \text{ eV} \quad (3.116)$$

Si noti che mentre la somma $\langle T \rangle + \langle V \rangle$ resta costantemente pari a -27.2 eV, il calcolo di $E(r)$ in $r = 1.2 \text{ \AA}$ restituisce il valore -17.307 eV, giustamente differente da $\langle T \rangle + \langle V \rangle$.

In conclusione, si può osservare che l'espressione di $U(r)$ è simile a quella del potenziale di Lennard-Jones (detto anche *potenziale 12-6*). Esiste tuttavia una sostanziale

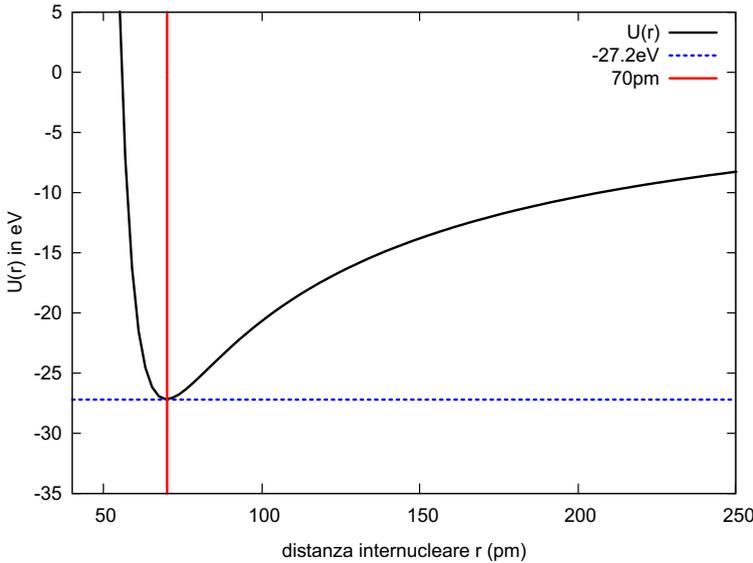


Figura 3.2: Potenziale ricavato nella soluzione del Problema 127: la distanza internucleare è espressa in picometri, l'energia in elettronvolt. La linea blu in tratteggio indica l'energia del minimo, la linea rossa continua la sua posizione

differenza, perché il potenziale 12-6 decade più rapidamente della $U(r)$ utilizzata per questo problema. La forma del potenziale di Lennard-Jones

$$U_{LJ}(r) = \frac{c_1}{r^{12}} - \frac{c_2}{r^6} \tag{3.117}$$

riproduce correttamente, a grandi distanze, l'andamento delle *forze di van der Waals* (dette anche *forze di dispersione*) tra molecole neutre. Al contrario, la $U(r)$ utilizzata per questo problema ben si confà alla modellizzazione di un aggregato carico, poiché decade come il potenziale coulombiano.

Soluzione del Problema 128

Il potenziale di Morse

$$V(r)_{\text{Morse}} = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_0)} \right]^2 \tag{3.118}$$

è determinato dai 3 parametri a , r_0 e D_e : essendo state specificate due sole condizioni, quindi, non sarà possibile fissare numericamente il valore di tutti i parametri.

Si osserva che il potenziale è una funzione non negativa che, nel limite di separazione internucleare infinita, assume il valore asintotico D_e , detto energia di dissociazione.

L'energia di legame per un valore specifico della distanza internucleare r resta quindi definita come la differenza tra il valore $V(r)$ e D_e : tale quantità è manifestamente negativa fintantoché

$$r > \frac{\ln(2)}{a} + r_0 \tag{3.119}$$

La frequenza di punto zero, $\nu_0 = 72$ THz, è legata all'approssimazione parabolica dell'energia potenziale attorno al punto di minimo r_0 . Si esegue, quindi, la sostituzione di variabile $\xi = r - r_0$ e si espande la funzione $V(\xi)$ in serie di MacLaurin, ottenendo

$$\begin{aligned} V(\xi)_{\text{Morse}} &= V(0) + \left. \frac{dV}{d\xi} \right|_{\xi=0} \xi + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{d\xi^2} \right|_{\xi=0} \xi^2 + o(\xi^3) \\ &= \underbrace{2aD_e e^{-2a\xi} (e^{a\xi} - 1)}_0 \Big|_{\xi=0} \xi + \frac{1}{2} \underbrace{\left(-2a^2 D_e e^{-2a\xi} (e^{a\xi} - 2) \right)}_{2a^2 D_e} \Big|_{\xi=0} \xi^2 + o(\xi^3) \end{aligned} \quad (3.120)$$

dove il termine del prim'ordine, corrispondente al modulo della forza agente sul punto di equilibrio, è nullo, mentre il termine del second'ordine si può porre nella forma

$$\frac{1}{2} \mu \omega^2 \xi^2 = \frac{1}{2} (2a^2 D_e) \xi^2 \quad (3.121)$$

dalla quale si deduce la pulsazione caratteristica del sistema, ω , e la frequenza di punto zero ν_0

$$\omega = \sqrt{\frac{2a^2 D_e}{\mu}} \implies \nu_0 = \frac{\omega/2}{2\pi} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{D_e}{2\mu}} \quad (3.122)$$

L'energia di dissociazione D_e si esprime quindi come

$$D_e = \frac{8\pi^2 \nu_0^2}{a^2} \mu \quad (3.123)$$

e il potenziale di Morse, nel caso in esame, assume la forma

$$V(\xi)_{\text{Morse}} = \frac{8\pi^2 \nu_0^2}{a^2} \mu \left[1 - e^{-a\xi} \right]^2 \quad (3.124)$$

Quando $\xi_1 = 3.5 \text{ \AA} - r_0$

$$-0.1 \text{ eV} = -D_e + V(\xi_1) = -\frac{8\pi^2 \nu_0^2}{a^2} \mu \left(1 - \left[1 - e^{-a\xi_1} \right]^2 \right) \quad (3.125)$$

da cui

$$1 - 0.1 \text{ eV} \cdot \frac{a^2}{8\pi^2 \mu \nu_0^2} = \left[1 - e^{-a\xi_1} \right]^2 \quad (3.126)$$

Per la maggior parte delle molecole, 3.5 \AA è superiore alla distanza di legame tipica, quindi si può assumere di poter espandere in serie l'esponenziale arrestandosi al termine del prim'ordine

$$1 - \underbrace{\frac{0.1 \text{ eV}}{8\pi^2 \mu \nu_0^2}}_{c_1} a^2 = \xi_1^2 a^2 \quad (3.127)$$

da cui, scartando la radice negativa,

$$a = \frac{1}{\sqrt{c_1 + \zeta_1^2}} \quad (3.128)$$

Si scrive quindi

$$V(\xi)_{\text{Morse}} = \left(\frac{\zeta_1^2}{8\pi^2\nu_0^2\mu} + 0.1 \text{ eV} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{\xi}{\sqrt{\zeta_1^2 + c_1}} \right) \right]^2 \quad (3.129)$$

Null'altro può dirsi senza specificare la massa ridotta μ e la distanza di equilibrio r_0 .

Soluzione del Problema 129

Riportando quanto già ottenuto nei problemi precedenti, il numero quantico rotazionale massimo in funzione della temperatura è

$$r_{\text{max}} = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\hbar} \sqrt{Ik_{\text{B}}T} - 1 \right) \quad (3.130)$$

e sostituendo i valori numerici dati nel testo del problema, si ha

$$I = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \left[\frac{(2r_{\text{max}+1})\hbar}{2} \right]^2 = 9.1204 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2 = 5.4924 \text{ u.m.a.} \cdot \text{Å}^2 \quad (3.131)$$

La lunghezza di legame r_0 si può ricavare, nota la massa ridotta μ , dalla relazione $I = \mu r_0^2$

$$r_0 = \sqrt{I\mu^{-1}} = \sqrt{I \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (3.132)$$

dove m_1, m_2 sono le masse dei due atomi della molecola biatomica.

Assumendo che il primo atomo sia il fluoro $m_1 = m_{\text{F}}$, è conveniente analizzare preliminarmente l'andamento della massa ridotta per $m_2 \ll m_1$ e $m_2 \gg m_1$. Per il primo caso, l'elemento meno massivo che possa legarsi al fluoro è l'idrogeno e si avrebbe $\mu = 0.957 \text{ u.m.a.}$; per il secondo caso, il più massivo elemento naturale disponibile è l'uranio e si avrebbe 17.59 u.m.a. .

Ne risulta che il vincolo su I impone che la lunghezza del legame debba diminuire all'aumentare della massa m_2 e risulta compresa tra 2.396 Å (se $m_2 = m_{\text{H}}$) e 0.56 Å (se $m_2 = m_{\text{U}}$): poiché il raggio atomico di un elemento mostra una generale tendenza all'aumento al crescere di m_2 , si può ricercare il punto in cui i due andamenti si intersecano per scoprire m_2 .

In particolare, si può fare uso del raggio covalente r_{X} , riportata per ciascun elemento X nella tavola periodica, per stimare la lunghezza del legame come $r_0^{\text{stima}} = r_{\text{F}} + r_{\text{X}}$. Incrociando l'andamento di r_0^{stima} e della Eq. (3.132) al variare di m_2 , come mostrato in Fig. 3.3, si osserva che l'unico elemento che può plausibilmente legarsi al fluoro per soddisfare i vincoli prescritti è l'elio $m_2 \simeq 4$: poiché, tuttavia, esso è un gas nobile, si deduce che non può esistere una molecola biatomica con momento di inerzia $I = 5.4924 \text{ u.m.a.} \cdot \text{Å}^2$ che contenga un atomo di fluoro.

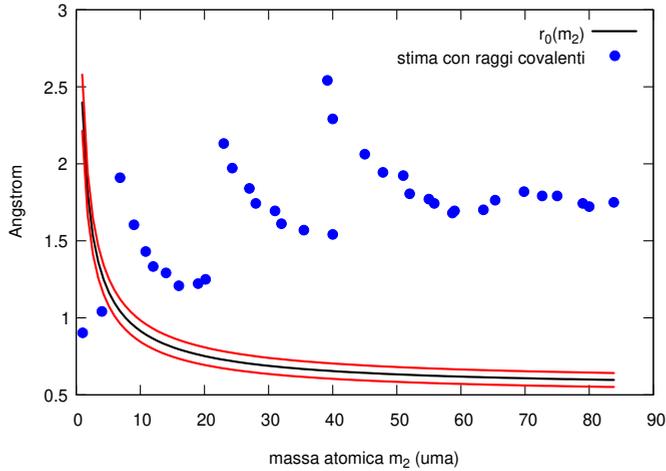


Figura 3.3: Grafico per l’identificazione del secondo atomo della molecola del Problema 129: la curva nera descrive l’andamento di Eq. (3.132) al variare di m_2 mentre i punti blu rappresentano la stima della distanza di legame a partire dai raggi covalenti. Le due curve in rosso mostrano l’incertezza associata a Eq. (3.132) dovuto al troncamento di r_{\max} in Eq. (3.130) all’intero più vicino.

Soluzione del Problema 130

La frequenza di punto zero $\nu_0 = 23.24$ THz corrisponde alla pulsazione caratteristica $\omega = 4\pi\nu_0 = 2.921 \cdot 10^{14}$ Hz: pertanto, applicando la Eq. (3.106) si ottiene

$$\begin{aligned} \mu &= 2D_e \left(\frac{a}{\omega}\right)^2 = 2 \cdot 5.16 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{J} \left(\frac{2.618 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}}{2.921 \cdot 10^{14} \text{ Hz}}\right)^2 = 1.328 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = \\ &= 7.997 \text{ u.m.a.} \end{aligned} \tag{3.133}$$

Dal teorema del viriale si ricava, invece, $\langle T \rangle$ valutando, per $R = 2.4 \text{ \AA}$, l’espressione

$$\langle T \rangle = -E - R \frac{dE}{dR} \tag{3.134}$$

ricordando che E è l’energia di legame, cioè $E(R) = E_{\text{Morse}}(R) - D_e$.

Si ottiene

$$\langle T \rangle = (0.44535 - 2.4 \cdot 1.13963) \text{ eV} = -2.29 \text{ eV} \tag{3.135}$$

dove il valore negativo denota una situazione di totale instabilità meccanica della molecola, mantenuta artificialmente coesa dalla forza esterna applicata ai nuclei. Ricercando le condizioni per le quali $\langle T \rangle > 0$ si trova, in effetti, che deve aversi $0.177 \text{ \AA} < R < 1.282 \text{ \AA}$ e si può quindi concludere che in condizioni *naturali* il legame può considerarsi spezzato (o non ancora formato) per separazioni internucleari dell’ordine di 1.3 \AA .

Nell'ipotesi in cui la molecola sia formata da due atomi eguali di massa m , si ha ovviamente $m = 2\mu = 15.994$ u.m.a.: consultando la tavola periodica si verifica che il potenziale di Morse dato descrive una molecola di ossigeno (in particolare, di ^{16}O)³

Soluzione del Problema 131

Se si assume la forma del potenziale di Lennard-Jones espressa come

$$E_{\text{LJ}}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (3.136)$$

si calcola che la coordinata del minimo r_0 deve soddisfare l'equazione

$$r_0^6 = 2 \frac{A}{B} \quad (3.137)$$

condizione che fissa il rapporto tra A e B . Le pulsazione caratteristica ω è invece

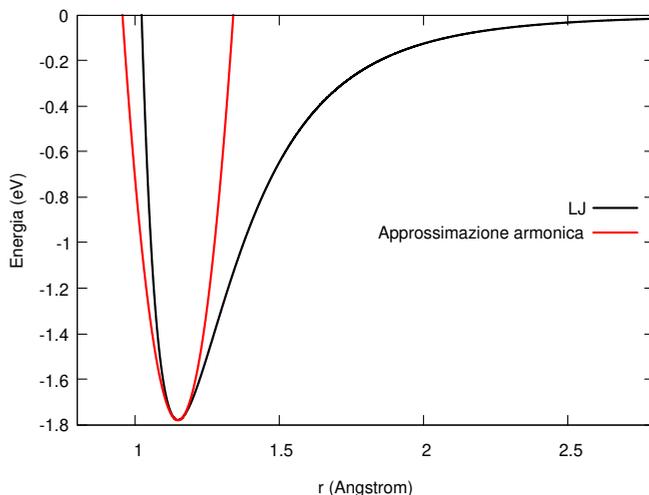


Figura 3.4: Potenziale di Lennard-Jones per la molecola NO

legata alla derivata seconda valutata in r_0 , come si dimostra mediante l'approssimazione armonica

$$\frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2 = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E_{\text{LJ}}}{dr^2} \right|_{r=r_0} r^2 \quad (3.138)$$

dalla quale, svolgendo la derivata seconda e usando la condizione in Eq. (3.137)

$$\mu \omega^2 = \left. \frac{d^2 E_{\text{LJ}}}{dr^2} \right|_{r=r_0} = \left. \left(\frac{156A}{r^{14}} - \frac{42B}{r^8} \right) \right|_{r=r_0} = \frac{36B}{r_0^8} \quad (3.139)$$

³Lo studente più attento osserverà, giustamente, che la massa dell'atomo non dà alcuna informazione sullo Z, cosicché la molecola potrebbe essere egualmente di azoto o di fluoro biatomico. Ma consultando la lista degli isotopi stabili dell'azoto e del fluoro si potrà verificare che nessuno di essi ha massa pari a 15.994 u.m.a.

La massa ridotta risulta pari a $\mu = 7.468 \text{ u.m.a.} = 1.2402 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ mentre $\omega^2 = 4\pi\nu^2 = 1.2513 \cdot 10^{29} \text{ Hz}^2$. Quindi, $B = 1.31866 \cdot 10^{-78} \text{ J} \cdot \text{m}^6 = 8.23 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$ e $A = 9.52 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{12}$.

Il potenziale di Lennard-Jones ricavato si annulla in un unico punto r' , che verifica l'equazione

$$\frac{9.52 \text{ \AA}^6}{r'^6} - 8.23 = 0 \quad (3.140)$$

ovvero $r' = 1.02 \text{ \AA}$. Poiché $r' < r_0$ la forza internucleare è repulsiva ed è pari

$$F = -\frac{dE}{dr} = 12 \cdot \frac{9.52 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{12}}{r'^{13}} - 6 \cdot \frac{8.23 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6}{r'^7} = 45.3 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}} = 72.6 \text{ nN} \quad (3.141)$$

Il punto in cui il potenziale si annulla e il modulo della forza ivi agente non dipendono, ovviamente, dalla parametrizzazione scelta per E_{LJ} .

Per passare alla forma alternativa (e fisicamente del tutto equivalente) del potenziale di Lennard-Jones

$$E_{\text{LJ}}^{(\text{equiv.})} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.142)$$

è sufficiente osservare che essa si riconduce alla precedente svolgendo il prodotto e ponendo $A = 4\epsilon\sigma^{12}$ e $B = 4\epsilon\sigma^6$. Si ottiene

$$(a) \sigma = \left(\frac{A}{B} \right)^{1/6} = 1.02 \text{ \AA} \quad ; \quad (b) \epsilon = \frac{B}{4\sigma^6} = \frac{B^2}{4A} = 1.78 \text{ eV} \quad (3.143)$$

Si vede, per confronto con la Eq. (3.140), che $\sigma = r'$, cioè esattamente la distanza alla quale il potenziale si annulla. ϵ è il modulo dell'energia di legame nel punto di equilibrio, perché dalla Eq. (3.137) e dalla Eq. 3.143(a) si ricava

$$r_0 = \left(2 \frac{A}{B} \right)^{1/6} = 2^{1/6} \sigma \quad (3.144)$$

che sostituito nell'espressione per $E_{\text{LJ}}^{(\text{equiv.})}$ dà esattamente $-\epsilon$. In Fig. 3.4 si riporta l'andamento del potenziale ricavato e la sua approssimazione armonica. La rappresentazione rende manifesto (a) che la parametrizzazione del potenziale internucleare mediante il Lennard-Jones esibisce una spiccata anarmonicità anche per scostamenti dall'equilibrio ridotti e (b) l'andamento asintotico riprodotto il potenziale attrattivo r^{-6} dovuto alle forze di dispersione (in una molecola neutra).

3.2 Proprietà elettroniche di molecole biatomiche

3.2.1 Problemi

Problema 132

Una proprietà interessante che può essere calcolata nell'ambito della teoria LCAO è il momento di dipolo elettrico (permanente) μ di una molecola. Restringendosi al solo caso delle molecole biatomiche, si spieghi (a) perché μ è diverso da zero solo se la molecola è eteronucleare e (b) perché gli alogenuri (ovvero i composti binari contenenti un alogeno) sono caratterizzati dai massimi momenti di dipolo elettrico.

Problema 133

Con riferimento al Problema 132, si supponga che una molecola biatomica con lunghezza di legame R sia totalmente descritta dall'orbitale molecolare più esterno

$$\psi = \psi_A + \epsilon\psi_B \quad (3.145)$$

dove ψ sono degli orbitali atomici puri e normalizzati e ϵ un coefficiente numerico.

Si assuma un sistema di riferimento cartesiano in cui l'asse z passa per i nuclei della molecola e uno dei nuclei coincida con l'origine.

Nell'approssimazione in cui l'azione di schermo degli elettroni di core sottostanti sia completa, la carica nucleare efficace agente sugli elettroni è $+e$. Calcolare:

1. l'integrale di overlap;
2. la costante di normalizzazione per ψ ;
3. il valore del dipolo elettrico in termini dell'integrale di overlap nel punto $z = R/2$.

Problema 134

Dire come varia la densità elettronica nella molecola descritta nel Problema 133 al variare di ϵ .

Problema 135

Spiegare la differenza tra l'integrale di risonanza, di overlap e coulombiano e determinare le dimensioni fisiche di ciascuno di essi. Quale delle quantità elencate ha un analogo classico?

Problema 136

E' noto che l'orbitale molecolare di una molecola biatomica omonucleare non ha una simmetria sferica, bensì cilindrica. Riepilogare le motivazioni a sostegno della tesi; spiegare, quindi, quali conseguenze ha la perdita della simmetria sferica sugli autovalori del momento angolare.

Problema 137

Spiegare, sulla base della teoria degli orbitali molecolari, perché non può esistere una molecola biatomica omonucleare formata da atomi del gruppo 18.

3.2.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 132

Il momento di dipolo elettrico permanente della molecola è nullo per molecole omonucleari poiché il potenziale globale a cui è soggetto l'elettrone è simmetrico: pertanto, la funzione d'onda eredita tale simmetria e non può presentarsi la situazione in cui la carica elettronica è permanentemente dislocata su uno degli atomi.

Tale condizione viene a cadere per le molecole eteronucleari, che possono così manifestare valori di dipolo elettrico non nulli.

Per quanto riguarda gli alogenuri, la spiegazione può equivalentemente darsi in termini energetici o in termini di elettronegatività.

Ragionando sull'elettronegatività, gli alogeni ne possiedono i più elevati valori: pertanto, gli elettroni di legame tenderanno, statisticamente, a risiedere maggiormente in prossimità dell'alogeno.

In termini energetici, il fenomeno si può spiegare tenendo presente che gli orbitali molecolari si possono descrivere come combinazione lineare degli orbitali atomici ma il *peso* di un termine della combinazione lineare è tanto maggiore quanto minore è l'energia dell'orbitale atomico a cui si riferisce.

Per meglio comprendere tale concetto, in Fig. 3.5 si rappresenta l'ordinamento (non in scala) dei livelli elettronici per l'idrogeno, il cloro e la molecola di acido cloridrico. Si osserva che l'orbitale atomico $3s$ del cloro (e tutti quelli sottostanti) non contribuisce

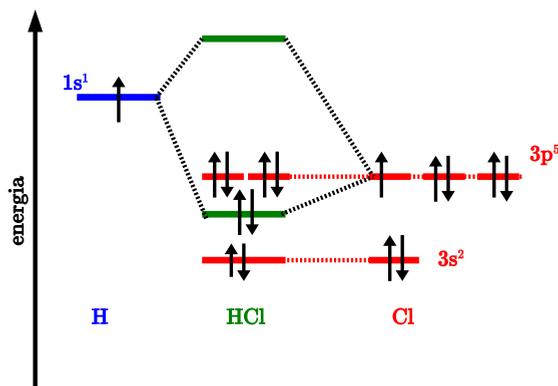


Figura 3.5: Grafico qualitativo dell'ordinamento dei livelli di H, Cl e HCl. Gli orbitali molecolari *ibridi* sono rappresentati in verde.

alla formazione dell'orbitale molecolare poiché troppo grande è la differenza di energia esistente con l'orbitale atomico $1s$ dell'idrogeno. L'orbitale $3p_x$, invece, contribuisce significativamente, dando luogo ad un legame σ mentre gli orbitali occupati $3p_y, 3p_z$ non danno contributo apprezzabile poiché trascurabile è la loro sovrapposizione con l'orbitale $1s$ dell'idrogeno.

Si osserva che l'orbitale legante è molto più vicino, energeticamente, all'orbitale atomico del cloro mentre quello antilegante lo è rispetto a quello dell'idrogeno: la combinazione lineare che dà l'orbitale legante è quindi *sbilanciata* a favore del fluoro, ovvero

l'orbitale legante sarà molto più simile a quello originario del fluoro piuttosto che a quello dell'idrogeno.

Incidentalmente, il grafico in Fig. 3.5 giustifica anche un'altra interessante proprietà dell'acido cloridrico. Lo studente ricorderà, infatti, che esso è un acido forte, quasi completamente dissociato in soluzione acquosa: senza entrare nel dettaglio della dinamica della solvatazione, processo quasi ubiquo e di straordinaria importanza, basti sapere che un passaggio chiave è dato dalla formazione dell'intermedio di reazione H^+Cl^- , ovvero la *migrazione* dell'elettrone verso l'atomo di cloro. La piccola differenza in energia tra l'orbitale legante e il livello imperturbato dell'atomo di cloro fornisce una grossolana, ma icastica, giustificazione di tale fenomeno (nella realtà, molto più complesso).

Soluzione del Problema 133

1. L'integrale di overlap si ottiene immediatamente applicando la definizione

$$S = \int d\mathbf{r} \psi_A^* \psi_B \quad (3.146)$$

dove $d\mathbf{r}$ denota l'elemento di volume.

2. Ne segue che la costante di normalizzazione si esprime come

$$N = \frac{1}{|\psi|} \implies N = (1 + \epsilon^2 + 2\epsilon S)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.147)$$

3. Seguendo la prescrizione indicata nel problema per la scelta del sistema di riferimento, si pone il nucleo A in $z = 0$. Pertanto $z_B = R$ e il momento di dipolo elettrico si quantifica in

$$\begin{aligned} \mu &= \sum_{i=A,B} q_i z_i + \int d\tau \psi^* (-2ez) \psi \\ &= q_B R - 2eN^2 \int d\tau \left(z\psi_A^2 + z\epsilon^2 \psi_B^2 + \psi_A^* z\psi_B \right) \end{aligned} \quad (3.148)$$

L'integrale si compone di tre addendi: la valutazione dei primi due è banale, poiché rappresentano il valore di aspettazione di z calcolato per ciascun orbitale atomico. Richiamando il valore della costante di normalizzazione N , si giunge al risultato

$$\mu = q_B R - \frac{2e}{1 + \epsilon^2 + 2\epsilon S} \left(\epsilon^2 R + \int d\tau \psi_A^* z\psi_B \right) \quad (3.149)$$

Soluzione del Problema 134

La densità elettronica $\rho(\mathbf{r})$ è definita implicitamente dalla relazione

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N_e \quad (3.150)$$

dove N_e è il numero di elettroni.

Nel caso in esame, $\rho(\mathbf{r})$ si esprime come

$$\rho(\mathbf{r}) = 2|\psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{2}{(1 + \epsilon^2 + 2\epsilon S)} \left(|\psi_A(\mathbf{r})|^2 + \epsilon^2 |\psi_B(\mathbf{r})|^2 + 2\epsilon \psi_A^* \psi_B \right) \quad (3.151)$$

Per $\epsilon \rightarrow 0$ si osserva che la densità elettronica coincide con il modulo quadro dell'orbitale atomico ψ_A : questo denota che la carica elettronica si concentra sul nucleo A della molecola. Viceversa, per valori di ϵ elevati, si osserva che domina il termine quadratico $\epsilon^2 |\psi_B|^2$, che descrive un'elevata concentrazione elettronica attorno al nucleo B.

I due casi limite descrivono, in sostanza, un tipo di legame a spiccato carattere ionico.

Le condizioni per le quali la carica elettronica è equamente distribuita discendono, invece, imponendo che $\psi_A = \epsilon \psi_B$ e coinvolgono anche la forma specifica assunta dall'orbitale atomico. Nel caso specifico in cui gli orbitali atomici sono descritti dalla medesima funzione, la condizione di legame covalente puro si realizza per $\epsilon = 1$: nella pratica, questo può aversi esattamente solo nelle molecole omonucleari.

Naturalmente, se si vuole calcolare la *densità di carica elettronica*, è sufficiente moltiplicare le Eq. (3.150)-3.151 per la carica elementare $-e$

Soluzione del Problema 135

I tre integrali elencati compaiono naturalmente nella Teoria degli Orbitali Molecolari. L'integrale di Coulomb $\langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | \hat{H} | \psi_i(\mathbf{r}_k) \rangle$ e quello di risonanza $\langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | \hat{H} | \psi_j(\mathbf{r}_l) \rangle$ hanno le dimensioni di un'energia mentre l'integrale di overlap $\langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | \psi_j(\mathbf{r}_l) \rangle$ è un numero puro. Di questi, solo l'integrale di Coulomb può essere interpretato classicamente in termini dell'energia elettrostatica associata ad una distribuzione di carica.

Soluzione del Problema 136

La perdita della simmetria sferica è conseguenza della rottura della simmetria lungo l'asse di legame della distribuzione di carica nucleare che determina il potenziale al quale gli elettroni sono soggetti. Poiché il potenziale nucleare di una molecola biatomica resta invariante per rotazione attorno all'asse di legame, permane la simmetria cilindrica.

La conseguenza principale, in termini di momento angolare, è il fatto che solo gli autovalori di L_z sono dei *buoni* numeri quantici per la molecola biatomica.

Soluzione del Problema 137

Perché, costruendo la sequenza degli orbitali molecolari a partire da quelli atomici e occupandoli in ordine crescente di energia con gli elettroni totali disponibili, si osserva che il numero di coppie elettroniche in orbitali leganti eguaglia il numero di coppie di elettroni in orbitali antileganti.

Capitolo 4

Fisica dei solidi

Syllabus - Questo capitolo è diviso in tre sezioni, nella prima delle quali vengono proposti problemi elementari di cristallografia, ovvero riguardanti l'ordinamento spaziale periodico di atomi in un reticolo cristallino. Nella seconda sezione si trovano problemi relativi alle proprietà vibrazionali dei solidi. Al fine di rendere gli esercizi risolvibili senza l'uso di calcolo numerico, vengono proposti quesiti unicamente riferiti a sistemi modello uni-dimensionali. Infine, nella terza sezione vengono proposti problemi sulla struttura elettronica di solidi cristallini. Mentre nel caso di metalli si fa riferimento al modello semplificato di gas di elettroni liberi, per i solidi non metallici viene utilizzato il modello a bande (anche in questo caso da applicare solo a sistemi uni-dimensionali).

Riferimento bibliografico: L. Colombo, "Solid State Physics - A Primer", IOP Publishing 2021 - ISBN 978-0-7503-2262-1 (print)

4.1 Reticoli cristallini

4.1.1 Problemi

Problema 138

Dimostrare, mediante calcolo esplicito, che tutti i reticoli di Bravais bidimensionali sono auto-reciproci.

Problema 139

Il cloruro di sodio (NaCl) può cristallizzare nel minerale alite, che presenta un reticolo cubico a facce centrate. Scrivere i vettori che descrivono il cristallo in spazio diretto e in spazio reciproco.

Problema 140

Il litio cristallizza nel sistema cubico a corpo centrato. Calcolare il passo reticolare sapendo che la sua densità è di 535 kg m^{-3} .

Problema 141

Il ferro ha una densità di 7860 kg m^{-3} a $T = 273.15 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$; esso cristallizza comunemente in un reticolo cubico a corpo centrato (ferro α). Tuttavia, al di sopra dei $910 \text{ }^\circ\text{C}$, la struttura cristallina muta in cubica a facce centrate (ferro γ). Sapendo che il coefficiente di dilatazione lineare è di $1.2 \cdot 10^{-7}$, calcolare

1. la densità a $30 \text{ }^\circ\text{C}$;
2. il corrispondente passo reticolare;
3. il passo reticolare del ferro γ assumendo che la densità non vari significativamente durante la transizione di fase dalla forma α a quella γ .

Problema 142

Raggi X con lunghezza d'onda pari a $\lambda = 3 \text{ \AA}$ vengono fatti incidere su un reticolo cubico di un elemento sconosciuto. Sapendo che si osservano i primi due massimi di diffrazione a 48° e a 59° , dire se il reticolo è cubico semplice, a facce centrate o a corpo centrato e calcolare il passo reticolare. Assumendo che il cristallo analizzato sia monoatomico, stimare la massa atomica dell'elemento e tentarne l'identificazione.

Problema 143

Si consideri un reticolo di Bravais bidimensionale rettangolare a facce centrate con costanti reticolari $a = b$. Assumendo che gli atomi che occupano le posizioni reticolari siano tutti di carbonio:

1. dare un rappresentazione della cella unitaria primitiva e dire quanti atomi sono in essa contenuti;

2. calcolare il passo reticolare assumendo la densità areale di massa pari a 0.77 mg m^{-2} .

Problema 144

L'alluminio cristallizza nel sistema cubico a facce centrate con passo reticolare di 1.1 e densità di 2.7 g cm^{-3} . Trovare a quali angoli si misurano i primi tre picchi di diffrazione se viene irradiato con raggi X di energia 11.3 keV .

Problema 145

La grafite è costituita da carbonio nell'abito cristallino esagonale: noti i parametri di cella $a = 2.461 \text{ \AA}$ e $c = 6.708 \text{ \AA}$, determinare la densità.

Problema 146

Dato un atomo all'interno di un reticolo rettangolare centrato con parametri $a = 2.3 \text{ \AA}$ e $\phi = 33^\circ$, trovare il numero e la distanza dei suoi primi vicini.

Problema 147

Si determina in laboratorio che un cristallo monoatomico BCC ha passo reticolare di $a = (1.21 \pm 0.01) \text{ \AA}$ a 70 K . Ripetendo la misura a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ si trova il valore $(1.27 \pm 0.02) \text{ \AA}$. Determinare:

1. il valore del coefficiente di dilatazione lineare;
2. l'incertezza associata al valore del coefficiente di dilatazione lineare;
3. la variazione percentuale della posizione del primo massimo di diffrazione che ci si attende se si espone il campione a raggi X di energia 15 keV .

Problema 148

La misura sperimentale del passo reticolare viene eseguita utilizzando un fascio di neutroni termici e un fascio di raggi X a 20 keV . Spiegare se, ed eventualmente come, varia la posizione del primo massimo di diffrazione.

Problema 149

Dire in quale abito cristallino si presenta il silicio elementare e trovare il passo reticolare assumendo una densità di 3.74 g cm^{-3} .

Problema 150

Calcolare il numero di primi vicini del carbonio quando si presenta come (i) diamante, (ii) grafite, (iii) grafene, indicando l'ibridizzazione dei suoi orbitali.

Problema 151

Diamante e grafene, allotropi del carbonio, hanno densità rispettive di 3.52 g cm^{-3} e 0.77 mg m^{-2} . Trovare i passi reticolari.

Problema 152

La grafite è essenzialmente costituita da piani di grafene sovrapposti. Trovare il numero di fogli di grafene contenuti in un campione di grafite alto 1 mm.

Problema 153

Determinare la lunghezza del minimo vettore \mathbf{G} non nullo per l'alluminio e la lunghezza d'onda associata.

4.1.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 138

Nel piano esistono solo cinque reticoli di Bravais: (1) obliquo; (2) rettangolare; (3) rettangolare centrato; (4) esagonale; (5) quadrato. In Fig. 4.1 sono riportati i reticoli e i vettori base per ciascuno di essi.

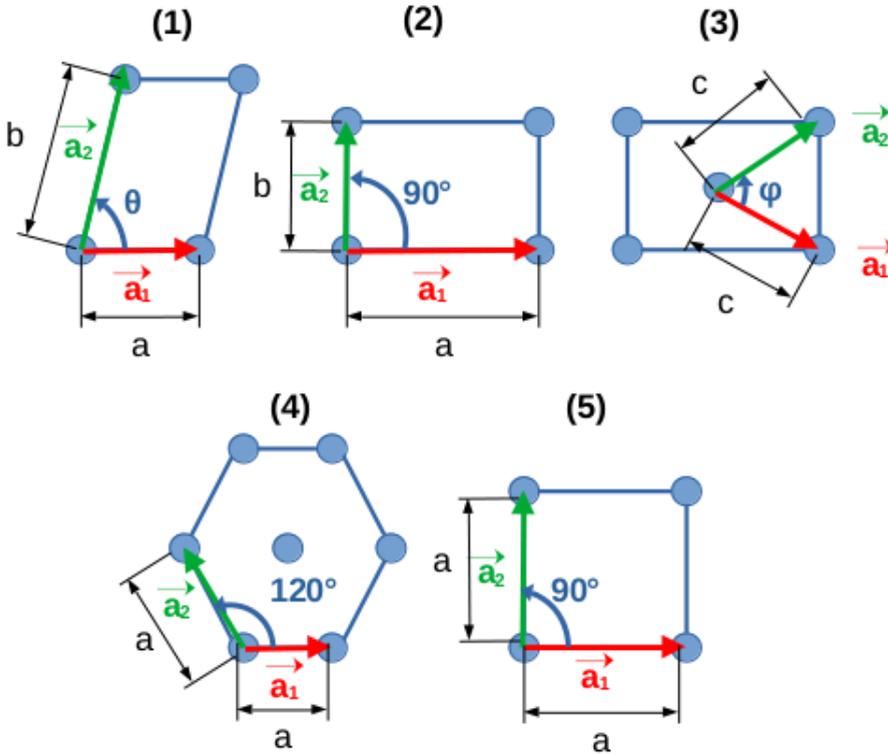


Figura 4.1: I cinque reticoli di Bravais bidimensionali

Un modo per imporre che sia rispettata la relazione che definisce il reticolo reciproco

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{K} = 2\pi w \quad \text{con } w \in \mathbb{Z} \tag{4.1}$$

dove $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2$ sono rispettivamente vettori dello spazio diretto e reciproco, consiste nel costruire i vettori di base dello spazio reciproco come

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\hat{Q}\mathbf{a}_2}{(\hat{Q}\mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_1}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\hat{Q}\mathbf{a}_1}{(\hat{Q}\mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_2} \tag{4.2}$$

dove \hat{Q} è la matrice che descrive una rotazione antioraria nel piano di un angolo $\pi/2$, ovvero

$$\hat{Q} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{4.3}$$

spazio diretto	\mathbf{a}_1	\mathbf{a}_2
obliquo	$a\hat{\mathbf{i}}$	$b \cos(\theta)\hat{\mathbf{i}} + b \sin(\theta)\hat{\mathbf{j}}$
rettangolare	$a\hat{\mathbf{i}}$	$b\hat{\mathbf{j}}$
rettangolare centrato	$c \cos(\frac{\varphi}{2})\hat{\mathbf{i}} - c \sin(\frac{\varphi}{2})\hat{\mathbf{j}}$	$c \cos(\frac{\varphi}{2})\hat{\mathbf{i}} + c \sin(\frac{\varphi}{2})\hat{\mathbf{j}}$
esagonale	$a\hat{\mathbf{i}}$	$a \left(-\frac{1}{2}\hat{\mathbf{i}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{j}} \right)$
quadrato	$a\hat{\mathbf{i}}$	$a\hat{\mathbf{j}}$
spazio reciproco	\mathbf{b}_1	\mathbf{b}_2
obliquo	$\left(\frac{2\pi}{a \sin(\theta)} \right) [\sin(\theta)\hat{\mathbf{i}} - \cos(\theta)\hat{\mathbf{j}}]$	$\left(\frac{2\pi}{b \sin(\theta)} \right) \hat{\mathbf{j}}$
rettangolare	$\left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{\mathbf{i}}$	$\left(\frac{2\pi}{b} \right) \hat{\mathbf{j}}$
rettangolare centrato	$\left(\frac{4\pi}{c \sin(\varphi)} \right) [\sin(\frac{\varphi}{2})\hat{\mathbf{i}} - \cos(\frac{\varphi}{2})\hat{\mathbf{j}}]$	$\left(\frac{4\pi}{c \sin(\varphi)} \right) [\sin(\frac{\varphi}{2})\hat{\mathbf{i}} + \cos(\frac{\varphi}{2})\hat{\mathbf{j}}]$
esagonale	$\left(\frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{i}} - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{j}} \right)$	$\left(\frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \right) \hat{\mathbf{j}}$
quadrato	$\left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{\mathbf{i}}$	$\left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{\mathbf{j}}$

Tabella 4.1: Vettori di base nello spazio diretto e reciproco per i cinque reticoli di Bravais bidimensionali.

Passando al calcolo esplicito, si ottengono i risultati mostrati in Tabella 4.1

Per quanto riguarda i casi del reticolo quadrato e rettangolare, l'autoreciprocità è immediata perché si osserva che nello spazio reciproco il reticolo ha gli stessi vettori di base ma riscalati.

Nel caso del reticolo obliquo, se si scrive l'angolo θ' dello spazio reciproco come $\theta' = \theta + \pi/2$ si può verificare che $\sin(\theta') = \cos(\theta)$; $-\cos(\theta') = \sin(\theta)$: quindi nello spazio reciproco si ha ancora un reticolo obliquo con vettori di base riscalati e ruotati di 90° . Si nota, inoltre, che il fattore di riscalamento dipende dall'angolo.

Procedendo allo stesso modo per i reticoli rettangolare, rettangolare centrato ed esagonale, si dimostra che anche essi mostrano lo stesso comportamento.

Soluzione del Problema 139

La struttura cristallina cubica a facce centrate (fcc) è genericamente descritta dai tre vettori di base

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}); \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{k}}); \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}) \quad (4.4)$$

dove a è lo spigolo della cella convenzionale cubica.

Nel cloruro di sodio in fase cristallina, il sodio e il cloro si dispongono ciascuno a formare due reticoli fcc sfalsati tra loro. Il sistema complessivo si può allora descrivere come un reticolo fcc con base, dove la base è data dai due vettori

$$\mathbf{0} \text{ per } \text{Na}^+; \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}) \text{ per } \text{Cl}^- \quad (4.5)$$

L'insieme di vettori in Eq. (4.4) e in Eq. (4.5) dà una descrizione completa del cristallo di aite nello spazio diretto.

Passando allo spazio reciproco, si possono costruire i vettori di base \mathbf{b}_i (con $i = 1, 2, 3$) in termini di prodotto vettoriale

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V}\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3; \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V}\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1; \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V}\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad (4.6)$$

dove il volume V è dato dal prodotto misto $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$. Si ha

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{2\pi}{V} \frac{a^2}{4} \left((\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{k}}) \times (\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}) \right) = \frac{\pi a^2}{2V} (\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{i}}) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \frac{2\pi}{V} \frac{a^2}{4} \left((\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}) \times (\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}) \right) = \frac{\pi a^2}{2V} (\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{i}}) \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = \frac{2\pi}{V} \frac{a^2}{4} \left((\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}) \times (\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{k}}) \right) = \frac{\pi a^2}{2V} (-\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}) \end{aligned} \quad (4.7)$$

e il volume risulta pari a

$$V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{a^3}{8} (\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}) \cdot (\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{i}}) = \frac{a^3}{8} \cdot 2 = \frac{a^3}{4} \quad (4.8)$$

Sostituendo il valore di V si osserva che il reticolo fcc di passo reticolare a ha come reciproco un reticolo cubico a corpo centrato (bcc) di passo reticolare $2\pi/a$: questo fatto ha carattere generale, per cui i reticoli fcc e bcc sono uno il reciproco dell'altro.

Soluzione del Problema 140

Poiché all'interno della cella elementare è contenuto un solo atomo, si ha che ciascun atomo di litio occupa idealmente un volume pari al volume della cella elementare.

Per la forma bcc, si possono sfruttare i vettori elencati in Eq. (4.7) per il calcolo di V e si ha, indicando con a il passo reticolare,

$$V = \frac{a^3}{8} (-\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}) \cdot \underbrace{\left[(-\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{k}}) \times (-\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{i}}) \right]}_{2[\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{j}}]} = \frac{a^3}{2} \quad (4.9)$$

dove a è lo spigolo della cella convenzionale cubica.

Si può ora legare la definizione macroscopica di densità di massa ρ con l'informazione microscopica: la massa m di un numero N di atomi di litio è infatti pari a Nm_{Li} , con $m_{\text{Li}} = 6.94$ u.m.a., e il volume totale è pari al prodotto di N celle elementari per il volume V della singola cella. Formalmente si ha cioè

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{tot}}} = \frac{Nm_{\text{Li}}}{NV} = \frac{m_{\text{Li}}}{V} = \frac{2m_{\text{Li}}}{a^3} \quad (4.10)$$

Quindi il passo reticolare a è pari a

$$a = \left(\frac{2m_{\text{Li}}}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} = 3.50 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 3.50 \text{ \AA} \quad (4.11)$$

Soluzione del Problema 141

1. Il volume alla temperatura di 30°C si calcola come

$$V(T = 30^\circ\text{C}) = V(0^\circ\text{C})(1 + 3\lambda\Delta T) = (1 + 1.08 \cdot 10^{-5}) \cdot V(0^\circ\text{C}) \quad (4.12)$$

quindi la densità è pari a

$$\rho(30\text{ }^\circ\text{C}) = \rho(0\text{ }^\circ\text{C}) \cdot \frac{V(0\text{ }^\circ\text{C})}{V(30\text{ }^\circ\text{C})} = \frac{7860}{1 + 1.08 \cdot 10^{-5}} \text{ kg m}^{-3} = 7860 \text{ kg m}^{-3} \quad (4.13)$$

cioè a 30 °C si può (con errore trascurabile) assumere che la densità sia pari a quella misurata a 0 °C.

2. Tenendo conto che a 30 °C il ferro è nella fase α (reticolo bcc), si ha

$$a = \left(\frac{2m_{\text{Fe}}}{\rho(0\text{ }^\circ\text{C})} \right)^{\frac{1}{3}} = 2.868 \text{ \AA} \quad (4.14)$$

3. Si ricalcola la densità a 910 °C e si ottiene

$$\rho(910\text{ }^\circ\text{C}) = \frac{7860}{1 + 3.28 \cdot 10^{-4}} \text{ kg m}^{-3} = 7857 \text{ kg m}^{-3} \quad (4.15)$$

che inizia a differire sottilmente dal valore a 0°C. Assumendo che il ferro sia in fase γ (reticolo fcc), si ha

$$a^{(\gamma)} = \left(\frac{4m_{\text{Fe}}}{\rho(910\text{ }^\circ\text{C})} \right)^{\frac{1}{3}} = 3.614 \text{ \AA} \quad (4.16)$$

mentre poco al di sotto della temperatura di transizione di fase si ha

$$a^{(\alpha)} = \left(\frac{2m_{\text{Fe}}}{\rho(910\text{ }^\circ\text{C})} \right)^{\frac{1}{3}} = 2.869 \text{ \AA} \quad (4.17)$$

La differenza è notevole! Infatti $[a^{(\gamma)} - a^{(\alpha)}] / a^{(\gamma)} \simeq 20\%$. Dal confronto con il passo reticolare a 30°C si osserva inoltre che non l'aumento di temperatura ma la transizione di fase è responsabile della variazione.

Soluzione del Problema 142

La condizione che lega l'angolo al quale si osserva un massimo di diffrazione e il reticolo reciproco è

$$2k \sin(\theta_m) = G_m \quad (4.18)$$

dove G_m è il modulo del vettore del reticolo reciproco relativo all' m -esimo massimo.

Si osserva che al crescere della lunghezza del vettore G_m l'angolo al quale il massimo m -esimo si presenta aumenta (non linearmente).

Esaminando i Problemi precedenti e tenendo a mente che il reticolo cubico semplice è autoreciproco (con passo $2\pi/a$) si può immediatamente stabilire che

$$G_1 = \frac{2\pi}{a} \text{ per sc}; \quad G_1 = \frac{2\pi}{a} \sqrt{2} \text{ per bcc}; \quad G_1 = \frac{2\pi}{a} \sqrt{3} \text{ per fcc} \quad (4.19)$$

Il secondo vettore più piccolo, G_2 , è invece pari a

$$G_2 = \frac{2\sqrt{2}\pi}{a} \text{ per sc}; \quad G_2 = \frac{4\pi}{a} \text{ per bcc}; \quad G_2 = \frac{4\pi}{a} \text{ per fcc} \quad (4.20)$$

Si può quindi sfruttare la Eq. (4.18) per tentare di identificare il reticolo. Si scrive, cioè,

$$\frac{\sin(\theta_1)}{\sin(\theta_2)} = \frac{G_1}{G_2} \quad (4.21)$$

e si verifica per quale reticolo si ottiene il rapporto tra i seni degli angoli corrispondente al valore sperimentale.

Per $\theta_1 = 48^\circ$ e $\theta_2 = 59^\circ$ si ha che il rapporto $\sin(\theta_1)/\sin(\theta_2)$ è pari a 0.867: l'unico reticolo per il quale si può ottenere un valore simile è il cubico a facce centrate, per il quale $G_1/G_2 = 0.8666$ mentre per i rimanenti due si ha $G_1/G_2 = 0.707$.

Il passo reticolare a si può ricavare indifferentemente dalla condizione sul primo o sul secondo massimo e si ha, rispettivamente,

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_1) &= \frac{2\sqrt{3}\pi}{a} \implies a = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2\sin(\theta_1)} = 3.50 \text{ \AA} \\ \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_2) &= \frac{4\pi}{a} \implies a = \frac{\lambda}{\sin(\theta_2)} = 3.52 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Si può ora calcolare la massa atomica impostando i calcoli come nei problemi precedenti: si ottiene

$$m_{\text{atomo}} = \frac{\rho a^3}{4} = \frac{8.908 \cdot 10^3 \cdot (3.52 \cdot 10^{-10})^3}{4} \text{ kg} = 9.71 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 58.5 \text{ u.m.a.} \quad (4.23)$$

Consultando la tavola periodica, si osserva che il nichel ha una massa atomica molto prossima a tale valore.

In conclusione, si osserva che se $\sin(\theta_1)/\sin(\theta_2)$ fosse stato pari a 0.707, con due soli angoli non si sarebbe potuto ancora stabilire la natura del reticolo, restando in dubbio tra sc e bcc.

Soluzione del Problema 143

1. La cella unitaria primitiva è rappresentata in Fig. 4.2. Il numero di atomi complessivamente contenuti nella cella risulta pari a 2, rispettivamente in posizione $(0, 0)$ e (a, b) .

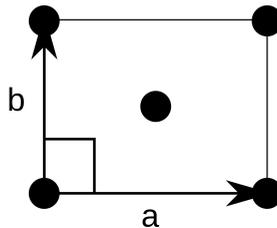


Figura 4.2: Cella unitaria primitiva del reticolo di Bravais rettangolare a facce centrate.

2. La densità areale di massa σ è legata al passo reticolare dalla relazione

$$\sigma = \frac{2m_C}{a^2} \quad (4.24)$$

dove abbiamo fatto uso del fatto che nel caso in oggetto $a = b$. Pertanto

$$a = \sqrt{\frac{2m_C}{\sigma}} = 2.28 \text{ \AA} \quad (4.25)$$

fornisce il passo reticolare del reticolo.

Soluzione del Problema 144

Ricordando che il numero d'onda k della radiazione elettromagnetica con energia ϵ è pari a

$$k = \frac{2\pi\epsilon}{hc} \quad (4.26)$$

si ha che l'espressione che determina la posizione θ_m dell' m -esimo massimo di diffrazione si scrive come

$$\frac{4\pi\epsilon}{hc} \sin(\theta_m) = G_m \quad (4.27)$$

dove G_m denota il modulo dell' m -esimo vettore dello spazio reciproco.

Poiché il reciproco del reticolo FCC è il reticolo BCC si ricava che

$$G_1 = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3} \quad G_2 = \frac{4\pi}{a} \quad G_3 = \frac{4\pi}{a}\sqrt{2} \quad (4.28)$$

Sostituendo i valori numerici si ricavano i seguenti valori

$$\begin{aligned} \sin(\theta_1) &= \frac{hc}{a\epsilon} \frac{\sqrt{3}}{2} \simeq \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \sin(\theta_2) &= \frac{hc}{a\epsilon} \simeq 1 \\ \sin(\theta_3) &= \frac{hc}{a\epsilon} \sqrt{2} \simeq \sqrt{2} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Poiché la funzione seno è limitata superiormente a 1, si deduce che si può osservare un solo massimo di diffrazione per $\theta_1 = 60^\circ$.

Soluzione del Problema 145

Per la risoluzione del problema è conveniente utilizzare la cella convenzionale per il reticolo esagonale compatto mostrata in Fig 4.3. Si può immediatamente osservare che il numero di atomi in essa contenuti è esattamente pari a 4 e si ha quindi che la densità si può stimare in

$$\rho = \frac{4m_C}{V_c} = \frac{4m_C}{a^2 \sin(\gamma)c} = 2.26 \text{ g cm}^{-3} \quad (4.30)$$

in linea con il valore $\rho_{\text{exp}} \simeq 2.1 \text{ g cm}^{-3}$

Soluzione del Problema 146

Disegnando il reticolo è immediato trovare che vi sono 4 primi vicini a distanza $a = 2.3 \text{ \AA}$ dall'atomo considerato.

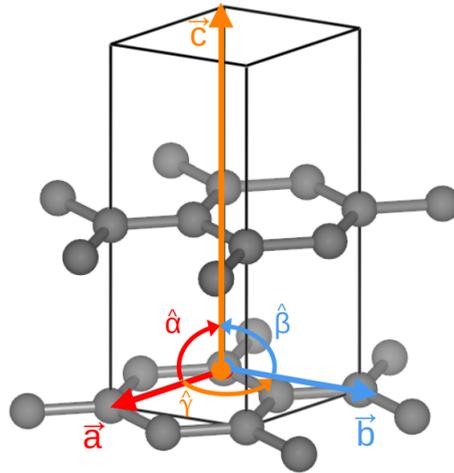


Figura 4.3: Cella convenzionale della grafite: $a = b = 2.461 \text{ \AA}$, $c = 6.708 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

Soluzione del Problema 147

1. Il valore del coefficiente di dilatazione lineare λ si ricava ricordando che il passo reticolare $a(T)$ a seguito di una variazione di temperatura ΔT è determinato dall'equazione

$$a(T) = a_0(1 + \lambda\Delta T) \quad (4.31)$$

pertanto

$$\lambda = \frac{1}{\Delta T} \left(\frac{a(T)}{a_0} - 1 \right) = \frac{1}{(473.2 - 70) \text{ K}} \left(\frac{1.27}{1.21} - 1 \right) = 1.230 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad (4.32)$$

2. L'incertezza $\delta\lambda$ si trova propagando gli errori relativi su entrambe le misure: si trova

$$\delta\lambda = 1.230 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \left(\frac{0.01}{1.21} + \frac{0.02}{1.27} \right) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (4.33)$$

3. Dalla condizione espressa dalla formula

$$\frac{4\pi\epsilon}{hc} \sin(\theta_m) = G_m \quad (4.34)$$

limitatamente al caso $m = 1$, Si ha allora che in un reticolo BCC

$$G_1 = \frac{2\pi}{a} \sqrt{2} \quad (4.35)$$

e dunque

$$\sin(\theta_1) = \frac{hc}{a\epsilon} \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (4.36)$$

Sostituendo i valori numeri per entrambi i valori di passo reticolare, si ricava $\sin(\theta_1(T = 70 \text{ K})) = 0.4830$ e $\sin(\theta_1(T = 200^\circ\text{C})) = 0.4602$ e dunque $\theta_1(T = 70 \text{ K}) = 28.88^\circ$ e $\theta_1(T = 200^\circ\text{C}) = 27.4^\circ$. La variazione percentuale è -5.12%

Soluzione del Problema 148

L'equazione fondamentale che determina la posizione del primo massimo di diffrazione resta

$$2k \sin(\theta_1) = G_1 \quad (4.37)$$

ma mentre il numero d'onda per un fascio di raggi X a $\epsilon = 20 \text{ keV}$ è pari a

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{4\pi\epsilon}{hc} = 2.027 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1} \quad (4.38)$$

per i neutroni termici (con $T \simeq 300 \text{ K}$) si ha una lunghezza d'onda associata dell'ordine di

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{3m_n k_b T}} = 1.45 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (4.39)$$

e dunque $k = \frac{2\pi}{\lambda_{th}} = 4.33 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Dovendo restare fissato G_1 , il primo massimo di diffrazione X si verificherà ad un angolo più piccolo del suo corrispondente ottenuto per diffrazione di neutroni termici.

Soluzione del Problema 149

Il silicio elementare si presenta nella struttura a diamante. Assumendo la cella convenzionale cubica, si osserva che è presente un atomo di silicio per ogni vertice, un atomo di silicio per ogni faccia e quattro atomi di silicio completamente all'interno della cella: pertanto la massa totale M associata alla cella convenzionale è di

$$M = \left(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 \right) m_{\text{Si}} = 8m_{\text{Si}} = 224.684 \text{ u.m.a.} \quad (4.40)$$

da cui segue che il passo reticolare per il quale la densità è pari a 3.74 g cm^{-3} deve essere

$$a = \left(\frac{M}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} = 4.638 \quad (4.41)$$

Soluzione del Problema 150

(i) diamante: 4, (ii) grafite: 3, (iii) grafene: 3.

L'ibridizzazione è di tipo sp^3 nel diamante e sp^2 per grafite e grafene.

Soluzione del Problema 151

Per il diamante, procedendo in modo analogo a quanto visto in precedenza, si ricava

$$a = \left(\frac{8m_C}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} = 3.564 \quad (4.42)$$

Per il grafene, materiale bidimensionale, vige la relazione tra densità areale di massa e area Σ della cella considerata

$$\sigma = \frac{M}{\Sigma} \quad (4.43)$$

Poiché nella cella sono contenuti complessivamente due atomi di carbonio (uno ciascun vertice del rombo e uno completamente all'interno della cella) si ha

$$\Sigma = \frac{M}{\sigma} \quad (4.44)$$

Ricordando che l'area del rombo di lato a e angolo γ è $\Sigma = a^2 \sin(\gamma)$, poiché nel grafene $\gamma = 120^\circ$ si ottiene

$$a = \sqrt{\frac{2m_C}{\sigma \sin(\gamma)}} = 2.44 \quad (4.45)$$

Soluzione del Problema 152

Utilizzando la cella convenzionale del reticolo esagonale compatto, osserviamo che in essa sono presenti due piani di grafene entro la distanza $c = 6.708$. Quindi si ha che in un campione di altezza $h = 1$ mm il numero di piani N è dell'ordine di

$$N = \frac{h}{c/2} \simeq 3 \cdot 10^6 \quad (4.46)$$

Soluzione del Problema 153

Il più piccolo vettore dello spazio reciproco ha modulo pari a

$$G_1 = \frac{2\pi\sqrt{3}}{a} \quad (4.47)$$

che corrisponde ad una lunghezza d'onda dell'ordine di $\lambda = 2\pi(G_1)^{-1}$. Sostituendo il valore numerico del passo reticolare dell'alluminio, $a = 4.046 \text{ \AA}$, si ottiene $G_1 = 2.69 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ e $\lambda = 2.33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

4.2 Vibrazioni nei cristalli

4.2.1 Problemi

Problema 154

Il silicene possiede una struttura periodica schematizzabile, in prima approssimazione, come una catena con cella unitaria $[\text{SiH}_2 - \text{O}]$ di lunghezza 3.15 \AA . Rappresentare schematicamente il sistema, spiegando perché la catena non è lineare. Assumendo che (1) la catena sia lineare e (2) trattando il gruppo $-\text{SiH}_2-$ come un unico atomo di massa pari alla somma dei costituenti, determinare la pulsazione minima e massima delle vibrazioni longitudinali sapendo che la costante di forza è pari a 16.5 N m^{-1} per atomi nella stessa cella e 12.1 N m^{-1} altrove.

Problema 155

Valutare il coefficiente angolare della branca acustica per i modi longitudinali di una catena lineare biatomica nella regione $qa \rightarrow 0$ e mostrare che esso ha le dimensioni di una velocità.

Problema 156

Verificare se il numero medio di fononi con frequenza nel vicino infrarosso (NIR, definito dall'intervallo di frequenze $214 \text{ THz} \leq \nu \leq 400 \text{ THz}$) in un cristallo a temperatura di $15 \text{ }^\circ\text{C}$ può essere approssimato mediante la statistica di Maxwell-Boltzmann.

Problema 157

Calcolare la densità di stati vibrazionali (vDOS) per una catena monoatomica lineare, commentando il suo andamento in funzione della distanza interatomica.

Problema 158

Stimare per quale valore di qa la velocità di propagazione di un'onda longitudinale in una catena monoatomica lineare si riduce a un terzo del valore assunto per $qa \simeq 0$.

Problema 159

In una catena monoatomica unidimensionale composta da atomi di massa 11.8 u.m.a. e passo reticolare 1.7 \AA si osserva che un'onda sonora longitudinale si propaga alla velocità di 2.5 km s^{-1} . Calcolare

1. la costante di forza interatomica $\gamma^{(L)}$;
2. la velocità di propagazione di un'onda longitudinale con frequenza pari a $3 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$;
3. la velocità di propagazione effettiva del suono sapendo che la costante di forza $\gamma^{(T)}$ è pari a $\gamma^{(L)}/4$.

Problema 160

Si consideri una catena atomica lineare di soli atomi di carbonio con passo reticolare $a = 1.4 \text{ \AA}$ nella quale il suono si propaga a velocità effettiva di 3 km s^{-1} . Le costanti di forza interatomiche longitudinale e trasversale soddisfano la relazione $\gamma_L/\gamma_T = 4$

Determinare il valore delle due costanti di forza interatomiche, esprimendole in unità N m^{-1} .

Problema 161

Trovare la velocità di gruppo di un'onda longitudinale in una catena monoatomica di carbonio con la costante di forza pari a $\gamma = 7 \text{ N m}^{-1}$ e il passo reticolare $a = 1.61 \text{ \AA}$ quando $q = \pi/3a$.

Problema 162

Determinare il rapporto tra la velocità trovata nel Problema 161 e la massima velocità ammissibile per un'onda longitudinale che si propaghi nella medesima catena.

Problema 163

Calcolare la VDOS per la catena presentata nel Problema 161 in corrispondenza di $q = \pi/7a$.

Problema 164

Una catena biatomica vincolata all'asse z è costituita da atomi con masse $m_1 = 27 \text{ u.m.a.}$ e $m_2 = 56 \text{ u.m.a.}$. Sapendo che le costanti di forza interatomiche stanno in rapporto $3.7 : 2.1$ e la minore vale 3.17 N m^{-1} , a quale velocità si propaga il suono nel sistema?

Problema 165

In riferimento al Problema 164, trovare il valore delle costanti di forza affinché la velocità del suono sia pari a 800 m s^{-1} .

Problema 166

In una catena monoatomica di passo 1.7 \AA , per quale valore di q la velocità di un'onda è pari a $1/10$ del valore massimo? Qual è la massa atomica se il suono si propaga nel sistema con velocità 178 m s^{-1} ?

Problema 167

Spiegare perché il contributo alla conduzione termica imputabile alla branca acustica è differente da quello dato dalla branca ottica e indicare quale delle due domina.

4.2.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 154

La rappresentazione della catena si può ottenere iterando la costruzione della cella unitaria $[\text{SiH}_2 - \text{O}]$ di lunghezza $a = 3.15 \text{ \AA}$: nel procedere, si osserva che l'atomo di silicio forma 4 legami. Questo, unitamente al fatto che esso succede al carbonio all'interno del gruppo 14, indica chiaramente che i suoi orbitali si trovano in ibridizzazione sp^3 , dunque la geometria del legame sarà tetraedrica. Si ottiene, di conseguenza, una rappresentazione analoga a quella mostrata in Fig. 4.4.

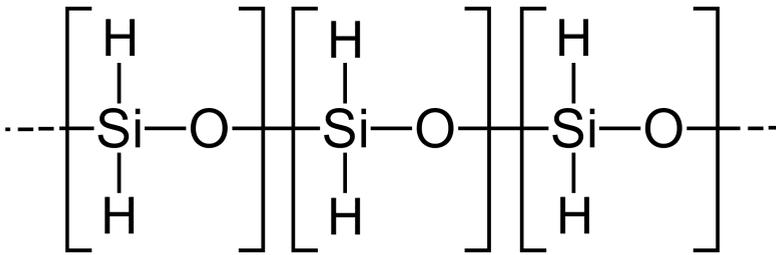


Figura 4.4: Rappresentazione schematica di una generica catena di silicone. La cella primitiva unitaria (racchiusa tra parentesi quadre) è ripetuta n volte, generando la catena.

L'angolo Si-O-Si si discosta significativamente dal valore di 180° . La catena non è quindi lineare.

Proseguendo la risoluzione del problema secondo le assunzioni prescritte e sfruttando i dati forniti, occorre determinare i valori massimi e minimi di pulsazione della branca longitudinale acustica e ottica della catena biatomica con $m_1 = 30 \text{ u.m.a.}$, $m_2 = 16 \text{ u.m.a.}$, $\gamma^{(L)} = 12.1 \text{ N m}^{-1}$ e $\zeta^{(L)} = 16.5 \text{ N m}^{-1}$.

Dalla teoria è noto che il quadrato della pulsazione angolare per entrambe le branche può essere espresso come

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{1}{2} [\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)}] \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)}]^2 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\right)^2 - 16 \frac{\gamma^{(L)} \zeta^{(L)}}{m_1 m_2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)} \quad (4.48)$$

e si ha che mentre nella branca acustica il valor minimo di pulsazione $\omega_{\text{acu}}^{\text{min}}$ viene assunto

per $\omega(q=0)$ ed è 0, nella branca ottica esso si ottiene per $q = \frac{\pi}{a}$ e vale

$$\begin{aligned}
 \omega_{\text{ott}}^{\min} &= \omega_+ \left(q = \frac{\pi}{a} \right) = \\
 &= \left\{ \frac{1}{2} [\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)}] \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} + \frac{1}{2} \sqrt{[\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)}]^2 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^2 - 16 \frac{\gamma^{(L)} \zeta^{(L)}}{m_1 m_2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \\
 &= \left\{ \frac{1}{2} \frac{28.6}{10.43} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{28.6}{10.43} \right)^2 - 16 \frac{199.65}{480}} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\text{N m}^{-1}}{\text{u.m.a.}} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &= \left(1.84 \frac{\text{N m}^{-1}}{\text{u.m.a.}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1.84 \text{ N m}^{-1}}{1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \right)^{\frac{1}{2}} = 3.33 \cdot 10^{13} \text{ Hz}
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

I massimi valori di pulsazione per la branca acustica e ottica sono invece pari, rispettivamente, a

$$\begin{aligned}
 \omega_{\text{acu}}^{\max} &= \omega_- \left(q = \frac{\pi}{a} \right) = \\
 &= \left\{ \frac{1}{2} [\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)}] \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} - \frac{1}{2} \sqrt{[\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)}]^2 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^2 - 16 \frac{\gamma^{(L)} \zeta^{(L)}}{m_1 m_2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \\
 &= \left\{ \frac{1}{2} \frac{28.6}{10.43} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{28.6}{10.43} \right)^2 - 16 \frac{199.65}{480}} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\text{N m}^{-1}}{\text{u.m.a.}} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &= \left(0.906 \frac{\text{N m}^{-1}}{\text{u.m.a.}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{0.906 \text{ N m}^{-1}}{1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \right)^{\frac{1}{2}} = 2.34 \cdot 10^{13} \text{ Hz}
 \end{aligned} \tag{4.50}$$

$$\begin{aligned}
 \omega_{\text{ott}}^{\max} &= \omega_+ (q=0) = \\
 &= \left\{ \frac{1}{2} [\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)}] \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} + \frac{1}{2} \sqrt{[\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)}]^2 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \\
 &= \left\{ \frac{1}{2} \frac{28.6}{10.43} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{28.6}{10.43} \right)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\text{N m}^{-1}}{\text{u.m.a.}} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &= \left(2.74 \frac{\text{N m}^{-1}}{\text{u.m.a.}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2.74 \text{ N m}^{-1}}{1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \right)^{\frac{1}{2}} = 4.06 \cdot 10^{13} \text{ Hz}
 \end{aligned} \tag{4.51}$$

Lo studente può immediatamente verificare che entrambe le pulsazioni massime cadono nello spettro infrarosso.

Soluzione del Problema 155

Il coefficiente angolare della curva $\omega(q)$ ha sempre le dimensioni di una velocità poiché è dato dal rapporto $\Delta\omega/\Delta q$ che assume le dimensioni di una lunghezza divisa per un intervallo di tempo.

Per procedere al calcolo, è conveniente porre la Eq. (4.48) nella forma compatta

$$\omega^2(q) = A \left(1 \pm \sqrt{1 - B \sin^2(Cq)} \right) \tag{4.52}$$

con

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} \left[\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)} \right] \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \\ B &= \frac{32 \gamma^{(L)} \zeta^{(L)}}{(\gamma^{(L)} + \zeta^{(L)})(m_1 + m_2)} \\ C &= \frac{a}{2} \end{aligned} \tag{4.53}$$

e sfruttare l'identità

$$\frac{d\omega^2(q)}{dq} = 2\omega \frac{d\omega}{dq} \tag{4.54}$$

Si ottiene così agevolmente che

$$\frac{d\omega_-}{dq} = \frac{1}{2\omega_-} \frac{d\omega_-^2}{dq} = \frac{1}{2\sqrt{A} \sqrt{1 - \sqrt{1 - B \sin^2(Cq)}}} \cdot \frac{ABC \sin(Cq) \cos(Cq)}{\sqrt{1 - B \sin^2(Cq)}} \tag{4.55}$$

Per valutare il limite $qa \rightarrow 0$ (ovvero $q \rightarrow 0$) si rende necessario studiare l'andamento asintotico di

$$\frac{\sin(Cq)}{\sqrt{1 - \sqrt{1 - B \sin^2(Cq)}}} \tag{4.56}$$

Il numeratore è naturalmente approssimato da Cq ; il denominatore si può invece semplificare mediante l'uso dello sviluppo di Maclaurin notevole $\sqrt{1 - \epsilon^2} \simeq 1 - \epsilon^2/2$

$$\sqrt{1 - \sqrt{1 - B \sin^2(Cq)}} \sim \sqrt{1 - \left(1 - \frac{\epsilon^2}{2} \right)} = \frac{\epsilon}{\sqrt{2}} \tag{4.57}$$

Quindi

$$\frac{\sin(Cq)}{\sqrt{1 - \sqrt{1 - B \sin^2(Cq)}}} \sim \frac{\sqrt{2}Cq}{\sqrt{BCq}} = \sqrt{\frac{2}{B}} \tag{4.58}$$

Pertanto

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{d\omega_-}{dq} = \frac{\sqrt{2}ABC}{2\sqrt{AB}} = \frac{C\sqrt{AB}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}a \sqrt{\frac{\gamma^{(L)}\zeta^{(L)}}{m_1 m_2}} \tag{4.59}$$

A titolo illustrativo, utilizzando i dati del problema precedente si avrebbe $v \simeq 7050 \text{ m s}^{-1}$ che esorbita dai valori tipici di materiali pure notevolmente elastici, come l'acciaio ($v \sim 5900 \text{ m s}^{-1}$). Il disaccordo deriva dall'assunzione, volutamente forzata, che il silicone dia luogo a catene lineari¹

Soluzione del Problema 156

Il numero di occupazione secondo la statistica di Maxwell-Boltzmann è funzione dell'energia ϵ secondo la legge

$$n_{\text{MB}}(\epsilon) = \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (4.60)$$

mentre la statistica di Bose-Einstein prescrive

$$n_{\text{BE}}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_{\text{B}}T}\right) - 1} \quad (4.61)$$

Si osserva chiaramente che quando si verifica la condizione $\epsilon \gg k_{\text{B}}T$, la statistica (quantistica) di Bose-Einstein diviene indistinguibile da quella (classica) di Maxwell-Boltzmann. Per adempiere al compito assegnato dal problema, quindi, è sufficiente verificare che, fissata $T = 15 \text{ }^\circ\text{C} = 288 \text{ K}$, almeno il limite inferiore in frequenza dell'infrarosso, $\nu_{\text{IR}}^{\text{inf}} = 214 \text{ THz}$ soddisfi la condizione necessaria.

Si ha

$$h\nu_{\text{IR}}^{\text{inf}} = 885 \text{ meV} \quad \text{mentre} \quad k_{\text{B}}T = 24.83 \text{ meV} \quad (4.62)$$

La condizione è soddisfatta, quindi, per tutte le frequenze al di sopra di $\nu_{\text{IR}}^{\text{inf}} = 214 \text{ THz}$.

In alternativa, si può giungere alla medesima conclusione comparando i risultati che si ottengono mediante valutazione diretta. Seguendo questo approccio si ottiene

$$n_{\text{MB}}(\epsilon = 885 \text{ meV}) = 3.32 \cdot 10^{-16} \quad ; \quad n_{\text{BE}}(\epsilon = 885 \text{ meV}) = 3.32 \cdot 10^{-16} \quad (4.63)$$

ovvero, le due distribuzioni, sotto le condizioni indicate, sono indistinguibili.

Soluzione del Problema 157

Nel caso monodimensionale, la densità di stati vibrazionali (vDOS) $G(\omega)$ soddisfa l'equazione

$$G(\omega)d\omega = \frac{L}{2\pi}dq \quad (4.64)$$

pertanto si deve avere

$$G(\omega) = \frac{L}{2\pi} \left(\frac{d\omega}{dq}\right)^{-1} \quad (4.65)$$

Per una catena monoatomica lineare, la pulsazione ω è funzione di q

$$\omega^2(q) = \frac{4\gamma^{(L)}}{M} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (4.66)$$

¹mentre non sola la singola catena è non lineare, ma persino l'organizzazione tridimensionale delle catene è totalmente *disordinata!*

quindi, per $q > 0$,

$$\frac{d\omega}{dq} = a\sqrt{\frac{\gamma^{(L)}}{M}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (4.67)$$

Scrivendo la lunghezza in termini del numero di atomi N , cioè $L = Na$, si ottiene

$$G(\omega) = \frac{N}{2\pi} \sqrt{\frac{M}{\gamma^{(L)}}} \sec\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (4.68)$$

È immediato osservare che, in riferimento alla prima zona di Brillouin (1BZ), non si registra alcun mutamento

Soluzione del Problema 158

La velocità di propagazione è legata al valore assunto dalla derivata $d\omega/dq$. Per la catena monoatomica si può utilizzare l'espressione in Eq. (4.67), che nel limite $qa \rightarrow 0$ fornisce

$$\lim_{qa \rightarrow 0} \frac{d\omega}{dq} = a\sqrt{\frac{\gamma^{(L)}}{M}} \quad (4.69)$$

Resta quindi da determinare il valore di q per il quale

$$a\sqrt{\frac{\gamma^{(L)}}{M}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) = \frac{1}{3}a\sqrt{\frac{\gamma^{(L)}}{M}} \quad (4.70)$$

e si ottiene

$$q = \frac{2}{a} \arccos\left(\frac{1}{3}\right) = \frac{2.462}{a} \quad (4.71)$$

Considerato che il limite della 1BZ si trova in π/a , si osserva che il valore trovato è estremamente vicino al valore estremo: infatti q/π risulta pari al 78.4%.

Soluzione del Problema 159

1. La velocità di propagazione dell'onda sonora (longitudinale) è legata al passo reticolare a , alla costante di forza $\gamma^{(L)}$ e alla massa atomica M dall'equazione

$$v_0 = a\sqrt{\frac{\gamma^{(L)}}{M}} \quad (4.72)$$

quindi la costante di forza è pari

$$\gamma^{(L)} = M\left(\frac{v}{a}\right)^2 = (11,8 \cdot 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) \cdot \left(\frac{2.5 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}}{1.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}}\right)^2 = 4.24 \text{ N m}^{-1} \quad (4.73)$$

2. Dopo aver calcolato il valore della pulsazione

$$\omega_1 = 2\pi\nu = 1.885 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (4.74)$$

si calcola il valore di q_1 corrispondente sfruttando la relazione

$$\omega(q_1) = 2\sqrt{\frac{\gamma^{(L)}}{M}} \sin\left(\frac{q_1 a}{2}\right) = 2\frac{v_0}{a} \sin\left(\frac{q_1 a}{2}\right) \quad (4.75)$$

e si ricava

$$\begin{aligned} q_1 &= \frac{2}{a} \arcsin\left(\frac{a\omega(q_1)}{2v_0}\right) = \\ &= \frac{2}{1.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \arcsin\left(\frac{1.7 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot 1.885 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}}{2 \cdot 2.5 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}}\right) = \\ &= 8.18 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1} \end{aligned} \quad (4.76)$$

e si ha quindi

$$\begin{aligned} v(q_1) &= \left. \frac{d\omega(q)}{dq} \right|_{q=q_1} = v_0 \cos\left(\frac{q_1 a}{2}\right) = 2.5 \frac{\text{km}}{\text{s}} \cdot \cos\left(\frac{8.18 \cdot 10^9 \cdot 1.7 \cdot 10^{-10}}{2}\right) = \\ &= 1.92 \text{ km s}^{-1} \end{aligned} \quad (4.77)$$

3. Poiché la costante di forza nella direzione trasversale è pari a 1/4 di quella longitudinale, dalla Eq. (4.72) si ricava immediatamente che v_0 nella direzione trasversale è la metà del valore longitudinale. Quindi la velocità effettiva del suono è data da

$$v_{\text{eff}} = \left(\frac{1}{(v^{(L)})^3} + \frac{2}{(v^{(T)})^3} \right)^{-\frac{1}{3}} = v_0 \left(1 + \frac{2}{1/8} \right)^{-\frac{1}{3}} = \frac{v_0}{\sqrt[3]{17}} = 972 \text{ m s}^{-1} \quad (4.78)$$

Soluzione del Problema 160

La velocità effettiva v_{eff} del suono in una catena monoatomica lineare è calcolata nell'ambito del modello di Debye, combinando la velocità dell'onda longitudinale v_L con la velocità dell'onda trasversale v_T secondo la formula

$$\frac{1}{v_{\text{eff}}^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \quad (4.79)$$

dove

$$v_L = 2a\sqrt{\frac{\gamma_L}{M}} \quad v_T = 2a\sqrt{\frac{\gamma_T}{M}} \quad (4.80)$$

con $M = 12 \text{ u.m.a.}$

Sostituendo le eq.(4.80) nella eq.(4.79) e imponendo $\gamma_L = 4\gamma_T$ secondo quanto suggerito dal testo del problema si ottiene

$$\frac{1}{v_{\text{eff}}^3} = \frac{1}{3} \frac{M^{3/2}}{8a^3} \left(\frac{1}{\gamma_L^{3/2}} + \frac{2}{\gamma_T^{3/2}} \right) = \frac{1}{3} \frac{M^{3/2}}{8a^3 \gamma_T^{3/2}} \cdot \frac{17}{8} \quad (4.81)$$

Pertanto, ricavando la costante di forza e sostituendo i valori numerici, si ottiene

$$\gamma_T = \left(\frac{17}{24} \right)^{2/3} \frac{M}{4a^2} v_{\text{eff}}^2 = 1.82 \text{ N m}^{-1} \quad \gamma_L = 7.27 \text{ N m}^{-1} \quad (4.82)$$

Soluzione del Problema 161

Ricordando che la velocità di gruppo v_g può essere scritta come la derivata di $\omega(q)$ rispetto a q e che per una catena monoatomica lineare vige la relazione di dispersione

$$M\omega^2(q) = 4\gamma^{(L)} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) \quad (4.83)$$

si ottiene l'espressione generale

$$v_g(q) = \frac{d\omega(q)}{dq} = 2\sqrt{\frac{\gamma^{(L)}}{M}} \frac{d}{dq} \left(\sin \left(\frac{qa}{2} \right) \right) = a\sqrt{\frac{\gamma^{(L)}}{M}} \cos \left(\frac{qa}{2} \right) \quad (4.84)$$

Sostituendo i valori numerici assegnati nel testo, si ottiene il valore di $v_g(q = \pi/3a) = 2613 \text{ m s}^{-1}$

Soluzione del Problema 162

La massima velocità di gruppo di un'onda longitudinale che si propaga nella catena si ha per $q = 0$: quindi è immediato concludere che

$$\frac{v_g(q = \pi/3a)}{v_g(q = 0)} = \cos \left(\frac{\pi}{6} \right) = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (4.85)$$

Soluzione del Problema 163

Richiamando la derivazione spiegata nel Problema 157 si ha che

$$G(\omega) = \frac{N}{2\pi} \sqrt{\frac{M}{\gamma^{(L)}}} \sec \left(\frac{qa}{2} \right) \quad (4.86)$$

dove N è il numero di atomi che compone la catena (non specificato). Sostituendo i dati numerici forniti si ottiene che per $q = \pi/7a$

$$G(q = \pi/7a) = 8.71 \text{ fs} \cdot N \quad (4.87)$$

Soluzione del Problema 164

Poiché il moto degli atomi della catena è ristretto al solo asse z , occorre trattare unicamente la propagazione di onde longitudinali. Si ricavano anzitutto i valori delle costanti di forza $\gamma^{(L)}$ e $\zeta^{(L)}$ sulla base delle indicazioni fornite nel testo

$$\gamma^{(L)} = 3.17 \text{ N m}^{-1} \quad \zeta^{(L)} = 3.17 \text{ N m}^{-1} \cdot \frac{3.7}{2.1} = 5.56 \text{ N m}^{-1} \quad (4.88)$$

Procedendo quindi in stretta analogia con quanto visto nel Problema 159 si ricava la velocità del suono v_s nel sistema.

Si osserva che il valore del passo reticolare non è noto e quindi il risultato non può essere completamente determinato numericamente. Tuttavia, volendo stimare a , si può osservare, scorrendo la tavola periodica, che il ferro e l'alluminio presentano delle masse atomiche medie compatibili con i dati forniti. Il passo reticolare si potrà (rozzamente) stimare dell'ordine della somma dei raggi atomici dei due elementi (125 pm e 118 pm, rispettivamente) e si ottiene allora che la velocità è dell'ordine di 910 m s^{-1}

Soluzione del Problema 165

Restando fissato il rapporto tra $\gamma^{(L)}$ e $\zeta^{(L)}$, è sufficiente osservare che $v_s \propto \sqrt{\gamma^{(L)}}$. Pertanto per ottenere il nuovo valore v'_s è sufficiente ricavare la nuova costante di forza $\gamma'^{(L)}$ come

$$\frac{v_s}{v'_s} = \sqrt{\frac{\gamma^L}{\gamma'^L}} \quad (4.89)$$

Soluzione del Problema 166

Ragionando sui risultati ottenuti nel Problema 158, si conclude che in una catena monoatomica lineare si può scrivere la velocità di gruppo di un'onda longitudinale come

$$v_g(q) = v_g^{\max} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (4.90)$$

quindi, imponendo $v_g(q) = 1/10 v_g^{\max}$ e utilizzando il dato $a = 1.7$ si ottiene

$$\cos\left(\frac{qa}{2}\right) = \frac{1}{10} \implies q = \frac{2}{a} \arccos\left(\frac{1}{10}\right) = 1.73^{-1} \quad (4.91)$$

Per quanto riguarda la seconda domanda del problema, è sufficiente ricavare la massa atomica in funzione della velocità del suono

$$M = \frac{a^2}{v_s^2} \gamma^{(L)} \quad (4.92)$$

per concludere che il problema è indeterminato se non si specifica il valore della costante di forza.

Soluzione del Problema 167

È sufficiente osservare che tipicamente, per piccoli valori di q , le due branche presentano delle derivate prime (e dunque velocità di gruppo) significativamente differenti, esibendo i fononi della branca acustica velocità di gruppo significativamente superiori. Pertanto il fenomeno della conduzione termica nei solidi può essere spiegato in termini dei soli fononi acustici, come visto nella trattazione del modello di Debye.

4.3 Elettroni nei cristalli e teoria a bande

4.3.1 Problemi

Problema 168

Dato un reticolo monoatomico unidimensionale con passo $a = 1.7 \text{ \AA}$, determinare il valore del parametro ξ e la costante di normalizzazione A per i quali la funzione $u(x) = A \cos(\xi x)$ verifica il teorema di Bloch.

Problema 169

Il potassio metallico cristallizza nel sistema cubico a corpo centrato con densità di 0.86 g cm^{-3} e conducibilità elettrica pari a $13.91 (\mu\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ a 0°C . Stimare il tempo di rilassamento τ_e .

Problema 170

Usando il valore di τ_e determinato nel Problema 168, calcolare la velocità di deriva v_d di un elettrone di conduzione in un filo di potassio metallico sottoposto ad un campo elettrico di 0.3 V cm^{-1} e confrontare il libero cammino medio elettronico con il passo cristallino, commentando il risultato.

Problema 171

Usando i valori determinati nei Problemi 168 e 169, indicare il valore della costante dielettrica relativa del potassio per radiazione (a) nel lontano infrarosso, (b) nel visibile e (c) nell'ultravioletto estremo.

Problema 172

Calcolare la conducibilità termica del potassio secondo la legge di Wiedemann-Franz e confrontarla con il valore sperimentale $102.4 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Problema 173

Determinare energia, momento, temperatura e velocità di Fermi del potassio metallico.

Problema 174

Si ipotizzi un foglio infinitamente sottile di potassio metallico. Quantificare la variazione del potenziale chimico nel potassio metallico nel passaggio da 10 K a 300 K.

Problema 175

Spiegare perché per un blocco di potassio di spessore non trascurabile, lo svolgimento fatto nel Problema 174 non è valido. Quantificare la variazione del potenziale chimico in questo caso.

Problema 176

Il tungsteno è il metallo con il più elevato punto fusione (3149 °C). Ha una massa atomica $m_W = 183.84$ u.m.a., cristallizza nel sistema cubico a corpo centrato e ha una densità di 19.250 g cm^{-3} . Gli esperimenti mostrano che la conducibilità elettrica è pari a $18.9 \mu\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ e la conducibilità termica è pari a $174 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Il suo livello di Fermi si colloca a 9.75 eV .

Determinare Z_v e ripetere autonomamente lo svolgimento dei problemi precedenti.

Problema 177

Il momento di Fermi di un metallo bivalente con massa atomica 17 u.m.a. è pari a $1.77 \cdot 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$. Stabilire

1. l'energia di Fermi;
2. la densità numerica di elettroni in unità di cm^{-3} ;
3. la densità del metallo, espressa in kg m^{-3} ;
4. fino a quale lunghezza d'onda tale metallo è riflettente.

Problema 178

Un metallo alcalino-terroso cristallizza nel reticolo BCC con densità di massa pari 1200 kg m^{-3} e passo reticolare 3.4 \AA . Calcolare

1. la massa atomica;
2. la densità numerica di elettroni;
3. la conducibilità elettrica se il tempo di rilassamento elettronico è di 30.1 fs ;
4. l'angolo, espresso nel sistema sessagesimale, sotteso dal primo picco di diffrazione se il metallo è irradiato con raggi X con energia 10 keV ;
5. la minima energia che un fascio di raggi X deve avere per evidenziare la diffrazione.

Problema 179

In un semiconduttore unidimensionale a gap diretta di passo reticolare $a = 1.7 \text{ \AA}$ e trasparente nell'ottico solo fino alla lunghezza d'onda di 461 nm , si osserva che un campo elettrico di 1 kV m^{-1} agente per $\delta t = 15 \text{ fs}$ fa percorrere a un elettrone e a una lacuna, inizialmente fermi, una distanza pari, rispettivamente, a $1.8a$ e $3.2a$.

1. Determinare il band-gap;
2. calcolare il rapporto tra la massa efficace dell'elettrone e della lacuna rispetto alla massa a riposo dell'elettrone;
3. calcolare la velocità dell'elettrone e della lacuna nell'istante in cui l'azione del campo cessa;

4. scrivere l'approssimazione parabolica della banda di conduzione $E_c(k)$ e di valenza $E_v(k)$ assumendo come origine il fondo della banda di conduzione ed esprimendo le energie in eV e il modulo del vettore d'onda in nm^{-1} ;
5. per quale valore di k l'energia della buca in banda di valenza è pari al doppio dell'energia dell'elettrone di conduzione?

Problema 180

Il calcio, metallo appartenente al gruppo II, cristallizza nel reticolo cubico a facce centrate con densità $d_m = 1550 \text{ kg m}^{-3}$ e conducibilità elettrica $\sigma_e = 2.98 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Determinare

1. il passo reticolare a_0 in Å;
2. il tempo di rilassamento τ_e in fs previsto dalla teoria di Drude;
3. il valore dell'energia di Fermi ϵ_F in eV.

Problema 181

Si consideri una catena monoatomica unidimensionale di passo reticolare a . La relazione di dispersione che lega l'energia $E_{CB}(k)$ di un elettrone in banda di conduzione al numero d'onda k è

$$E_{CB}(k) = E'_a - 2\delta \cos(ka) \quad (4.93)$$

dove E'_a e δ sono costanti note. Si calcoli, in approssimazione di banda parabolica,

1. l'espressione approssimata per $E_{CB}(k)$;
2. la massa efficace m_e^* dell'elettrone accomodato nella banda di conduzione, dimostrando che risulta indipendente da k ;
3. il valore che deve assumere il parametro δ affinché si abbia m_e^* pari a 1/2 della massa a riposo m_0 dell'elettrone. Esprimere il risultato in eV.

Problema 182

Si consideri una catena monoatomica unidimensionale di passo reticolare $a = 2.1 \text{ \AA}$. L'energia $E_{CB}(k)$ di un elettrone con numero d'onda k accomodato nella banda di conduzione è data, in approssimazione *tight-binding*, dall'espressione

$$E_{CB}(k) = 1\text{eV} - (2\text{eV}) \cdot \cos(ka) \quad (4.94)$$

Determinare

1. il valore di k in corrispondenza del quale l'elettrone assume massa efficace m_e^* pari al 90% della sua massa a riposo m_0 ;
2. la velocità dell'elettrone nello stato corrispondente al valore di k trovato;
3. il tempo t impiegato per percorrere una distanza $\Delta = 10 a$ se, partendo da fermo, esso è sottoposto all'azione di un campo elettrico di intensità pari a 1.0 V m^{-1}

4.3.2 Soluzioni

Soluzione del Problema 168

Affinché il teorema di Bloch sia verificato, occorre che la funzione u abbia la medesima periodicità del reticolo: quindi si porrà $\xi = \frac{2\pi}{1.7\text{\AA}}$. La costante A si può scegliere di modo che

$$|\psi|^2 = A^2 \int_{-L}^L \cos^2(\xi x) dx = 2A^2 \int_0^L \cos^2(\xi x) dx = 1 \quad (4.95)$$

Sfruttando l'identità $\cos(2x) = 2\cos^2(x) - 1$ si determina che l'integrale è pari a

$$\int_0^L \cos^2(\xi x) dx = \frac{1}{2} \int_0^L \cos(2\xi x) dx + \frac{1}{2} \int_0^L dx = \frac{L}{2} + \frac{1}{4\xi} \sin(2\xi L) \quad (4.96)$$

quindi

$$A = \frac{1}{\sqrt{L + \frac{1}{2\xi} \sin(2\xi L)}} \quad (4.97)$$

Soluzione del Problema 169

Per il calcolo del tempo di rilassamento si ricorre alla relazione

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m_e} \tau_e \quad (4.98)$$

dove la densità numerica di elettroni è data da

$$n_e = \frac{\mathcal{N}_A d_m Z_v}{A} = \frac{(6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})(0.86 \text{ g cm}^{-3})(1.0)}{(39.0983 \text{ g mol}^{-1})} = 1.32 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (4.99)$$

Pertanto

$$\tau_e = \frac{m_e}{n_e e^2} \sigma = 3.75 \cdot 10^{-14} \text{ s} = 37.5 \text{ fs} \quad (4.100)$$

Soluzione del Problema 170

La velocità di deriva è pari a

$$v_d = \frac{e\tau_e}{m_e} E = 1.759 \cdot 10^{11} \frac{\text{C}}{\text{kg}} \cdot 3.75 \cdot 10^{-14} \text{ s} \cdot 30 \frac{\text{V}}{\text{m}} = 0.198 \text{ ms}^{-1} \quad (4.101)$$

Il libero cammino medio elettronico λ_e che si ricava mediante l'uso dal teorema di equipartizione è dato da

$$\lambda_e = v_e^{\text{th}} \tau_e = \left(\sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}} \right) \cdot (3.75 \cdot 10^{-14} \text{ s}) = 43.8 \text{ \AA} \quad (4.102)$$

mentre il passo reticolare è facilmente ricavabile. Infatti, essendo noto che il reticolo è cubico a corpo centrato, si ha

$$a = \left(\frac{2m_K}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{2 \cdot 39.0983 \cdot 1.66054 \cdot 10^{-24} \text{g}}{0.86 \text{g cm}^{-3}} \right)^{\frac{1}{3}} = 5.32 \cdot 10^{-8} \text{cm} = 5.32 \text{Å} \quad (4.103)$$

Dal confronto si osserva che $\lambda_e^{\text{th}} \gg a$: dal punto di vista fisico il risultato si interpreta dicendo che la frequenza delle collisioni sperimentate da un elettrone di conduzione nel potassio metallico è piccola (in condizioni ordinarie).

Soluzione del Problema 171

La frequenza tipica della radiazione elettromagnetica che cade (a) nel lontano infrarosso, (b) nel visibile e (c) nell'ultravioletto estremo è, rispettivamente, dell'ordine di $\nu_a \sim 10^{12}$ Hz, $\nu_b \sim 10^{14}$ Hz e $\nu_c \sim 10^{16}$ Hz.

Applicando la formula

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\tau_e}{i\omega} \frac{\omega_p^2}{1 - i\omega\tau_e} \quad \text{dove} \quad \omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (4.104)$$

inserendo i dati calcolati in precedenza si ottiene la frequenza di plasma $\omega_p = 6.48 \cdot 10^{15}$ Hz.

La valutazione numerica risulta facilitata se si separano la parte reale e la parte immaginaria

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\tau_e}{\omega} \frac{\omega_p^2}{i + \omega\tau_e} = 1 + \frac{\tau_e}{\omega} \frac{\omega_p^2(i - \omega\tau_e)}{1 + \omega^2\tau_e^2} = \left(1 - \frac{\tau_e^2 \omega_p^2}{1 + \omega^2\tau_e^2} \right) + \left(\frac{\omega_p^2 \tau_e}{\omega(1 + \omega^2\tau_e^2)} \right) i \quad (4.105)$$

I prodotti $(\tau_e \omega_p)^2$ e $\tau_e \omega_p^2$ valgono rispettivamente $5.91 \cdot 10^4$ e $1.575 \cdot 10^{18}$ Hz. Per le pulsazioni si ha invece $\omega_a = 6.28 \cdot 10^{12}$ Hz, $\omega_b = 6.28 \cdot 10^{14}$ Hz, $\omega_c = 6.28 \cdot 10^{16}$ Hz e si ottiene

$$\begin{aligned} \epsilon_r(\omega_a) &= (2.4 \cdot 10^5) i - 5.6 \cdot 10^4 \\ \epsilon_r(\omega_b) &= 4.5 i - 1.0 \cdot 10^2 \\ \epsilon_r(\omega_c) &= 0.99 + (4.5 \cdot 10^{-6}) i \end{aligned} \quad (4.106)$$

Soluzione del Problema 172

Secondo la legge empirica di Wiedemann-Franz la conducibilità termica κ e la conducibilità elettrica σ sono proporzionali. Indicando con L la costante di Lorenz si ha

$$\kappa = \sigma L T = \left(13.91 \frac{1}{10^{-6} \Omega \cdot \text{m}} \right) \left(2.44 \cdot 10^{-8} \frac{\text{V}^2}{\text{K}^2} \right) \cdot 300 \text{K} = 101.8 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \quad (4.107)$$

molto vicino al valore sperimentale $102.4 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Promemoria: il valore della costante di Lorenz è correttamente previsto dalla teoria di Sommerfeld mentre la teoria di Drude prevede un valore di L sottostimato di un fattore $\simeq 2.2$.

Soluzione del Problema 173

L'energia di Fermi è pari a

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_e)^{2/3} = (3.646 \cdot 10^{-15} \text{ eV cm}^2) \cdot n_e^{2/3} = 2.04 \text{ eV} \quad (4.108)$$

Il momento di Fermi è pari a

$$p_F = \hbar k_F = \hbar (3\pi^2 n_e)^{1/3} = 7.71 \cdot 10^{-25} \text{ kg m s}^{-1} \quad (4.109)$$

La velocità di Fermi è pari a

$$v_F = \frac{p_F}{m_e} = 8.5 \cdot 10^7 \text{ cm s}^{-1} \quad (4.110)$$

e la temperatura di Fermi vale

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} = \frac{2.04 \text{ eV}}{8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}} = 2.4 \cdot 10^4 \text{ K} \quad (4.111)$$

Soluzione del Problema 174

Nei problemi precedenti è stato calcolato il potenziale chimico μ in funzione della temperatura T sotto l'ipotesi che la densità degli stati $G(E)$ fosse una costante: se per un foglio sottile di potassio si verifica tale ipotesi, l'uso della formula è giustificato.

Poiché il sistema è essenzialmente bidimensionale, la funzione $G(E)$ soddisfa la relazione

$$G(E)dE = 2 \frac{A}{(2\pi)^2} 2\pi k dk \quad (4.112)$$

mentre l'energia è legata al numero d'onda dalla relazione

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad (4.113)$$

Pertanto, scelto un sistema di coordinate polari, si ha

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (4.114)$$

e dunque

$$G(E)dE = 2 \frac{A}{(2\pi)^2} 2\pi \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{dE}{2\sqrt{E}} = \frac{A}{\pi \hbar^2} m dE \quad (4.115)$$

La densità degli stati è quindi una costante pari a $A\pi^{-1}\hbar^{-2}m$ e si ha allora che

$$\mu(T) = k_B T \log \left(\exp \left(\frac{\epsilon_F}{k_B T} \right) - 1 \right) \quad (4.116)$$

Poiché ϵ_F è noto (2.04 eV), si può procedere al calcolo numerico

$$\mu(10 \text{ K}) - \mu(300 \text{ K}) = 0.8617 \text{ meV} \cdot 2367.4 - 25.85 \text{ meV} \cdot 78.92 - 93 \mu\text{eV} \quad (4.117)$$

Soluzione del Problema 175

Se lo spessore non è più trascurabile, la densità degli stati si modifica ed è noto che nel caso tridimensionale essa non è una costante ma cresce proporzionalmente a \sqrt{E} .

Si ha in questo caso che

$$\mu(T) \simeq \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (4.118)$$

che risulta perfettamente valida perché le temperature di interesse sono molto al di sotto della temperatura di Fermi del potassio (24000 K).

Si ricava

$$\mu(10 \text{ K}) - \mu(300 \text{ K}) = \frac{\pi^2 \epsilon_F}{12 T_F^2} (90000 \text{ K}^2 - 100 \text{ K}^2) = 0.26 \text{ meV} \quad (4.119)$$

Soluzione del Problema 176

Per la determinazione di Z_v si ricorre alla Eq. (4.99)

$$n_e = \frac{\mathcal{N}_A d_m Z_v}{A} \quad (4.120)$$

con la densità numerica di elettroni fissata dall'energia di Fermi (Eq. (4.108)) che nel tungsteno è pari a 9.75 eV

$$\epsilon_F = 3.646 \cdot 10^{-15} \text{ eV cm}^2 n_e^{2/3} \quad (4.121)$$

Pertanto

$$Z_v = \frac{n_e A}{\mathcal{N}_A d_m} = \frac{\epsilon_F^{3/2} A}{\mathcal{N}_A d_m (3.646 \cdot 10^{-15} \text{ eV cm}^2)^{3/2}} \simeq 2 \quad (4.122)$$

cioè ciascun atomo di tungsteno contribuisce con 2 elettroni al mare di Fermi.

Soluzione del Problema 177

1. L'energia di Fermi è pari a

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m_e} = 1.7196 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 10.7 \text{ eV}$$

2. L'energia di Fermi è direttamente legata alla densità numerica di elettroni dalla relazione

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (4.123)$$

quindi

$$n_e = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2m_e \epsilon_F)^{3/2} = 1.59 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

3. La densità numerica di elettroni e la densità del metallo sono legate dalla relazione

$$n_e = \mathcal{N}_A \frac{d_m Z_v}{A}$$

dove $Z_v = 2$ e $A = 17 \text{ g mol}^{-1}$. Si ha quindi

$$d_m = \frac{n_e A}{Z_v \mathcal{N}_A} = 2.24 \text{ g cm}^{-3} = 2240 \text{ kg m}^{-3}$$

4. La frequenza di plasma rappresenta il valor minimo di frequenza al di sopra del quale la radiazione viene assorbita. Si ha

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} = \sqrt{5.06 \cdot 10^{32} \text{ s}^{-2}} = 2.25 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$$

Soluzione del Problema 178

1. Nel reticolo BCC la densità di massa ρ e il passo reticolare a sono legati alla massa atomica m dalla relazione

$$a = \left(\frac{2m}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.124)$$

Pertanto la massa atomica vale

$$m = \frac{a^3}{2} \rho = \frac{(3.4 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3}{2} \cdot 1.200 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} = 2.36 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 14.2 \text{ u.m.a.} \quad (4.125)$$

2. La densità di elettroni è pari a

$$n_e = \mathcal{N}_A \frac{d_m Z_v}{A} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \frac{1.2 \text{ g cm}^{-3} \cdot 2}{14.2 \text{ g mol}^{-1}} = 1.02 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3} \quad (4.126)$$

3. La conducibilità elettrica è pari a

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} = 86.52 \frac{1}{\mu\Omega \cdot m} \quad (4.127)$$

4. Il primo picco si osserva sotto l'angoli θ_1 che soddisfano la relazione

$$2k \sin(\theta_1) = G_1 \quad (4.128)$$

dove k è legato all'energia ϵ dei raggi incidenti in virtù della relazione di Planck

$$\epsilon = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{2\pi} k \quad (4.129)$$

mentre G_1 per il reticolo BCC è pari a $2\pi\sqrt{2}a^{-1}$. Quindi si ha

$$2 \cdot \frac{2\pi}{hc} \epsilon \sin(\theta_1) = 2\pi\sqrt{2}a^{-1} \implies \sin(\theta_1) = \frac{\sqrt{2}hc}{2\epsilon a} = 0.2579 \quad (4.130)$$

dalla quale si ricava che l'angolo è pari a $0.2608 \text{ rad} = 14^\circ 57'$

5. Esaminando la Eq. (4.130) è palese che

$$\frac{\sqrt{2}hc}{2\epsilon a} \leq 1 \quad (4.131)$$

quindi

$$\epsilon \geq \frac{\sqrt{2}hc}{2a} = 5.16 \text{ keV} \quad (4.132)$$

Soluzione del Problema 179

1. Poiché non viene assorbita radiazione con $\lambda > 461 \text{ nm}$, la gap è pari a

$$\Delta = \frac{hc}{\lambda} = 4.309 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2.689 \text{ eV} \quad (4.133)$$

2. Le masse ridotte di elettrone e buca si ricavano a partire dall'accelerazione impressa su ciascuna di esse. Infatti si ha

$$m_{e,h}^* = \frac{eE}{a_{e,h}} = \frac{eE}{2x_{e,h}}(\delta t)^2 \quad (4.134)$$

e si ottiene $m_e^* = 5.89 \cdot 10^{-35} \text{ kg}$ e $m_h^* = 3.31 \cdot 10^{-35} \text{ kg}$. Pertanto $m_e^*/m_0 = 6.47 \cdot 10^{-5}$ e $m_h^*/m_0 = 3.63 \cdot 10^{-5}$.

3. Le velocità di ciascuna particella nell'istante in cui il campo cessa di agire sono date da

$$v_{e,h} = 2x_{e,h}(\delta t) \quad (4.135)$$

e sostituendo i dati numerici si ottiene $v_e = 40.8 \text{ km s}^{-1}$ e $v_h = 72.5 \text{ km s}^{-1}$

4. Il fatto che il semiconduttore sia a gap diretta assicura che il vertice della banda di valenza e quello della banda di conduzione si collocano al medesimo valore di k , che deve essere 0 a causa del sistema di riferimento imposto dal testo. Ne consegue che la banda di conduzione e di valenza sono descritte dalle equazioni

$$\begin{aligned} E_c &= Ak^2 \\ E_v &= -\Delta - Bk^2 \end{aligned} \quad (4.136)$$

dove A e B sono legate alle masse efficaci

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} \frac{d^2 E_c(k)}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} = 9.441 \cdot 10^{-35} \text{ J} \cdot \text{m}^2 = 589.2 \text{ eV} \cdot \text{nm}^2 \\ B &= \frac{1}{2} \frac{d^2 E_v(k)}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{2m_h^*} = 1.680 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{m}^2 = 1049 \text{ eV} \cdot \text{nm}^2 \end{aligned} \quad (4.137)$$

5. Basta porre $2Ak^2 = \Delta + Bk^2$ da cui si ricava

$$k = \sqrt{\frac{\Delta}{2A - B}} = 0.1243 \text{ nm}^{-1} \quad (4.138)$$

Soluzione del Problema 180

1. Il passo reticolare a_0 si ricava in funzione della densità d_m e della massa atomica del calcio ($m_{Ca} = 40.078$ u.m.a.) secondo la formula

$$a_0 = \left(\frac{4m_{Ca}}{d_m} \right)^{\frac{1}{3}} = 5.56 \text{ \AA} \quad (4.139)$$

2. Il tempo di rilassamento τ_e previsto dalla teoria di Drude può essere ricavato dall'espressione per la conducibilità elettrica σ_e . Si ha

$$\tau_e = \frac{m_e}{n_e e^2} \sigma_e \quad (4.140)$$

dove il valore della densità numero di elettroni n_e è pari a

$$n_e = N_A \frac{d_m}{A} Z_V = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{1.55 \text{ g cm}^{-3}}{40.78 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 2 = 4.66 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (4.141)$$

Pertanto, sostituendo tutti i dati, si ha

$$\tau_e = \frac{m_e}{n_e e^2} \sigma_e = 22.7 \text{ fs} \quad (4.142)$$

3. L'energia di Fermi dipende dalla sola densità numero di elettroni n_e , già calcolata per lo svolgimento della richiesta al punto (2), ed è pari a

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}} = 4.72 \text{ eV} \quad (4.143)$$

Soluzione del Problema 181

1. In approssimazione di banda parabolica è sufficiente sviluppare in serie il coseno arrestandosi al second'ordine. Si ha quindi

$$\cos(ka) = 1 - \frac{k^2 a^2}{2} \quad (4.144)$$

che permette di esprimere la relazione di dispersione come

$$E_{CB}(k) = E'_a - 2\delta \left(1 - \frac{k^2 a^2}{2} \right) \quad (4.145)$$

2. La massa efficace di un elettrone in banda di conduzione m_e^* è data dall'espressione generale

$$m_e^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_{CB}}{dk^2} \right)^{-1} \quad (4.146)$$

Sostituendo l'espressione ricavata al punto (a) si ottiene

$$m_e^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_{CB}}{dk^2} \right)^{-1} = 2\delta a^2 \quad (4.147)$$

3. Affinché la massa efficace assu.m.a. un valore pari a $m_0/2$ è sufficiente fare uso del risultato ottenuto al punto (b), imponendo il valore di m_e^* e ricavando δ . Si ha

$$\delta = \frac{\hbar^2}{m_0 a^2} = 30.5 \text{ eV} \quad (4.148)$$

4. Poiché la forza elettrostatica agente sull'elettrone produce un'accelerazione pari a

$$a = \frac{|e|E}{m^*} = -3.518 \cdot 10^{11} \text{ m s}^{-2} \quad (4.149)$$

da cui si ricava la velocità finale di $v = a\Delta t = 3.518 \text{ mm s}^{-1}$

Soluzione del Problema 182

1. La massa efficace dell'elettrone è legata alla derivata seconda dell'energia di banda $E_{\text{CB}}(k)$ rispetto al numero d'onda k secondo la relazione

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_{\text{CB}}(k)}{dk^2} = \frac{2 \text{meV} \cdot a^2}{\hbar^2} \cos(ka) \quad (4.150)$$

Imponendo $m^* = 0.9 m_0$ si ha

$$\cos(ka) = \frac{\hbar^2}{(0.9 m_0)[2 \text{eV} \cdot (2.1 \text{ \AA})^2]} = 0.96 \quad (4.151)$$

per cui si ottiene

$$k = \left(\frac{\arccos(0.96)}{2.1 \text{ \AA}} \right) = 0.135 \text{ \AA}^{-1} \quad (4.152)$$

2. Poiché la quantità di moto dell'elettrone è pari a $p = \hbar k$, si ha

$$v = \frac{p}{m^*} = \frac{\hbar k}{m^*} = 174 \text{ km s}^{-1} \quad (4.153)$$

3. Per le condizioni fisiche assegnate, il moto dell'elettrone risulta rettilineo uniformemente accelerato; pertanto

$$t = \sqrt{\frac{2\Delta}{a}} = 0.154 \text{ ns} \quad (4.154)$$

Elenco delle figure

1.1	Grafico della funzione $H(x)$ e della retta $y = 5$ per la ricerca dei punti di intersezione	54
2.1	Apparato di Stern e Gerlach.	65
2.2	Correzioni secondo lo schema LS. In rosso le correzioni spin-spin, in blu le correzioni orbita-orbita e in verde le correzioni spin-orbita. Le frecce indicano l'entità e il segno della correzione apportata.	119
2.3	Diagramma dei livelli per il doppietto di struttura fine	122
2.4	Diagramma dei livelli energetici e possibili transizioni considerate nel Problema 82	123
2.5	Splitting del livello np^2 con interazione Coulombiana e interazione Spin-Orbita.	124
3.1	Grafico qualitativo del popolamento dei livelli rotazionali trattati nel Problema 108	147
3.2	Potenziale ricavato nella soluzione del Problema 127: la distanza internucleare è espressa in picometri, l'energia in elettronvolt. La linea blu in tratteggio indica l'energia del minimo, la linea rossa continua la sua posizione	160
3.3	Grafico per l'identificazione del secondo atomo della molecola del Problema 129: la curva nera descrive l'andamento di Eq. (3.132) al variare di m_2 mentre i punti blu rappresentano la stima della distanza di legame a partire dai raggi covalenti. Le due curve in rosso mostrano l'incertezza associata a Eq. (3.132) dovuto al troncamento di r_{\max} in Eq. (3.130) all'intero più vicino.	163
3.4	Potenziale di Lennard-Jones per la molecola NO	164
3.5	Grafico qualitativo dell'ordinamento dei livelli di H, Cl e HCl. Gli orbitali molecolari <i>ibridi</i> sono rappresentati in verde.	169
4.1	I cinque reticoli di Bravais bidimensionali	179
4.2	Cella unitaria primitiva del reticolo di Bravais rettangolare a facce centrate.	183
4.3	Cella convenzionale della grafite: $a = b = 2.461 \text{ \AA}$, $c = 6.708 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	185

4.4 Rappresentazione schematica di una generica catena di silicone. La cella primitiva unitaria (racchiusa tra parentesi quadre) è ripetuta n volte, generando la catena. 191

Elenco delle tabelle

2.1	Risultati ottenuti dal calcolo di Eq. (2.14) per lo stato $n = 2$ dell'idrogeno in presenza di un campo B	66
2.2	Correzioni di struttura fine ottenuti dal calcolo di Eq. (2.20) per lo stato $n = 2$ e $n = 3$ dell'idrogeno	67
2.3	Correzioni alle energie di transizione $n = 3 \rightarrow n = 2$ per lo stato $n = 2$ e $n = 3$ dell'idrogeno con correzione di struttura fine	67
2.4	Correzioni di struttura fine ottenuti dal calcolo di Eq. (2.41) per lo stato $n = 1$ e $n = 2$ del catione He_4^+	70
2.5	Correzioni per l'effetto Zeeman anomalo ottenute dal calcolo di Eq. (2.42) per lo stato $n = 1$ e $n = 2$ del catione He_4^+	71
2.6	Informazioni sui numeri quantici ricavabili a partire dalla notazione spettroscopica	80
2.7	Correzioni di struttura fine ottenuti per gli stati $n = 2$ e $n = 5$ dell'idrogeno	83
2.8	Calcolo dei fattori-g di Landé per $n = 3$	84
2.9	Correzioni ai livelli in caso di effetto Paschen-Back in unità di $\mu_B B'_z = 0.1453 \text{ meV}$	85
2.10	Stato iniziale e finale delle transizioni proposte nel Problema 65	88
2.11	Classificazione dei meccanismi di transizione fra stati iniziali e finali noti	98
2.12	Velocità angolare Ω della precessione di J	132
4.1	Vettori di base nello spazio diretto e reciproco per i cinque reticoli di Bravais bidimensionali.	180

Antonio Cappai ha conseguito la laurea triennale (2015), magistrale (2017) e il Dottorato di Ricerca (2020) in Fisica presso l'Università degli Studi di Cagliari. Nel 2023, è diventato ricercatore RTD-A. Le sue attività di ricerca sono focalizzate sulla modellizzazione e lo studio delle proprietà dei materiali mediante simulazioni da principi primi e dinamica molecolare classica.

Robert Panai ha conseguito la laurea triennale (2021) e magistrale (2023) in Fisica presso l'Università di Cagliari. Attualmente frequenta il Dottorato di interesse nazionale in tecnologie per la ricerca fondamentale in fisica (curriculum sistemi di calcolo e informatica) all'Università di Padova, occupandosi dello sviluppo di algoritmi di Machine Learning e Quantum Computing con applicazioni in fisica ed è associato alla sezione di Cagliari dell'INFN.

Luciano Colombo ha conseguito la laurea (1984) e il Dottorato di ricerca (1989) in Fisica presso l'Università di Pavia come studente dell'Almo Collegio Borromeo. Dopo aver trascorso periodi di lavoro presso istituzioni di ricerca italiane e straniere, nel 2002 è diventato professore ordinario di Fisica teorica della materia condensata presso l'Università di Cagliari. Dal 2015 è socio dell'Istituto Lombardo - Accademia di Scienze e Lettere di Milano e nel 2021 è stato nominato Prorettore per la Ricerca dell'Università di Cagliari. Si occupa di teoria dei materiali per applicazioni tecnologiche avanzate.

ISBN: 978-88-3312-118-5
ISBN online: 978-88-3312-117-8
DOI: 10.13125/unicapress.978-88-3312-117-8