

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"

Laurea Triennale in Fisica

Simmetrie in Meccanica Quantistica

Candidato:
Alessandro Nivuori
Matr. N85001234

Relatore:
Prof. Gennaro Miele

Anno Accademico 2019/2020

*«Considerate la vostra semenza:
fatti non foste a viver come bruti,
ma per seguir virtute e canoscenza.»*

Dante Alighieri

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Simmetrie nel Formalismo Hamiltoniano	1
2	Simmetrie continue e discrete in Meccanica Quantistica	3
2.1	Trasformazioni e simmetrie	3
2.2	Simmetrie continue	7
2.2.1	Traslazioni	8
2.2.2	Rotazioni	9
2.3	Simmetrie discrete	10
2.3.1	Riflessione spaziale	10
2.3.2	Permutazioni	12
3	Struttura delle molecole	15
3.1	Simmetrie degli atomi	15
3.1.1	Atomo idrogenoide	15
3.1.2	Atomo a più elettroni	19
3.2	Molecole	20
3.2.1	Doppia buca di potenziale	21
3.2.2	Simmetrie delle molecole biatomiche	24
3.3	Proprietà rotazionali e vibrazionali	25
3.3.1	Molecola di ammoniaca	27
4	Solidi e cristalli	30
4.1	Reticolo cristallino	30
4.2	Traslazione del reticolo come simmetria discreta	31
5	Conclusioni	34
5.1	Rottura della simmetria	34

Capitolo 1

Introduzione

Nelle seguente Tesi verrà introdotto il concetto di simmetria, partendo dalla teoria del Formalismo Hamiltoniano per la Meccanica Classica, per arrivare ad una formulazione analoga per la Meccanica Quantistica. Si utilizzeranno, quindi, i concetti di trasformazione (e gruppo di trasformazioni) di un sistema fisico e di invarianza del sistema stesso rispetto a queste trasformazioni. Si parla di invarianza in quanto, grazie alle simmetrie, è possibile trattare un sistema fisico in maniera semplificata utilizzando, ad esempio, il Teorema di Noether che prevede che, ad ogni simmetria, sia associata una legge di conservazione e viceversa. In seguito, verranno prese in esame tipologie particolari di simmetrie, dette simmetrie discrete; quest'ultime giocano un ruolo fondamentale in Meccanica Quantistica, ad esempio, nella descrizione di sistemi di più particelle identiche.

L'argomento principale della tesi sarà, infatti, un'analisi del coinvolgimento delle simmetrie discrete nella descrizione di molecole e cristalli. Verrà, quindi, mostrato come alcune proprietà fisiche di questi sistemi vengano fuori proprio dalle simmetrie di cui godono. Nel seguente paragrafo verrà illustrato brevemente quanto detto sopra nel Formalismo Hamiltoniano della Meccanica Classica.

1.1 Simmetrie nel Formalismo Hamiltoniano

Sia Σ un sistema fisico descritto da un'Hamiltoniana H ; sia, inoltre, $M \subseteq R^{2n}$ lo spazio delle fasi, in cui variano le coordinate lagrangiane q_i e i momenti cinetici p_i ($i = 1, \dots, n$) di Σ . Un'applicazione $\varphi : R \times M \rightarrow M$, che associa alla coppia (s, x) (dove $x = (q, p)$) di $R \times M$ la 2n-upla $x' = \varphi_s(x)$, è detto **gruppo di trasformazioni** (a un parametro) di M se:

- $\forall s \in R, \varphi, \varphi^{-1} \in C^1(M)$;
- $s = 0 \implies \varphi_0(x) = x \implies \varphi_0 = \mathbb{1}$;
- $\forall s, t \in R, \varphi_{s+t}(x) = \varphi_s(\varphi_t(x))$.

Se il gruppo φ è costituito da un numero infinito di trasformazioni, dipendenti da uno o più parametri continui, allora è detto gruppo **continuo**. Per un gruppo continuo è possibile scrivere il **generatore infinitesimale**, ovvero il campo dei vettori tangenti alle **orbite** del gruppo (le curve che si ottengono tramite φ , ad x fissato, al variare di s).

In questo modo si può scrivere una trasformazione del gruppo come serie di trasformazioni infinitesime. L' i -esima componente del generatore è:

$$G_i = \left. \frac{\partial \varphi_s(x)_i}{\partial s} \right|_{s=0}.$$

Per quanto riguarda la trasformazione dell'Hamiltoniana del sistema, si ricercano particolari trasformazioni per cui la nuova Hamiltoniana H' sarebbe la trasformata tramite φ_s di H . Queste trasformazioni sono dette **simplettiche** e il loro generatore è detto **hamiltoniano**. Quest'ultimo sarà della forma:

$$\mathbf{G}(q, p) = \left(\frac{\partial f}{\partial p}, -\frac{\partial f}{\partial q} \right) \quad \text{dove } f \text{ è una funzione opportuna.}$$

Si dice che il sistema Σ gode di una **simmetria** rispetto al gruppo φ_s se :

$$H(x) = H(\varphi_s(x)), \quad \forall s \in R, \quad \forall x \in M.$$

Come già anticipato, il concetto di simmetria è strettamente legato alle leggi di conservazione del sistema, ovvero agli **integrali primi** di Σ . Vale, infatti, il **Teorema di Noether**, secondo cui :

"Ad ogni simmetria rispetto a gruppi simplettici, è associato un integrale primo e viceversa".

In termini delle parentesi di Poisson, esisterà, per ogni simmetria, una funzione f costante durante l'evoluzione del sistema, tale che : $\{f, H\} = 0$.

Capitolo 2

Simmetrie continue e discrete in Meccanica Quantistica

In questo capitolo verrà presentata una teoria quantistica delle trasformazioni e, quindi, delle simmetrie di un sistema fisico. Inizialmente saranno introdotti due tipi di operatori e le loro proprietà, indispensabili per lo studio proposto. In seguito, invece, saranno presentati due tipi di simmetrie: continue e discrete, ma ci si occuperà principalmente della seconda tipologia.

2.1 Trasformazioni e simmetrie

Teorema I. "Condizione necessaria e sufficiente affinché due operatori lineari \hat{A} e \hat{B} siano uguali è:

$$\langle v|\hat{A}|v\rangle = \langle v|\hat{B}|v\rangle \quad \forall |v\rangle .$$

Teorema II. "Condizione necessaria e sufficiente affinché due operatori lineari \hat{A} e \hat{B} siano uguali a meno di una fase

$$\hat{A} = \hat{B}e^{i\theta}$$

è:

$$|\langle u|\hat{A}|v\rangle| = |\langle u|\hat{B}|v\rangle| \quad \forall |u\rangle, |v\rangle .$$

Definizione I. "Un'operatore \hat{A} si dice **antilineare** se, presi due vettori $|u\rangle$ e $|v\rangle$, vale:

$$\hat{A}(a|u\rangle + b|v\rangle) = a^*\hat{A}|u\rangle + b^*\hat{A}|v\rangle \quad \forall a, b \in C .$$

Ovviamente, se $a|u\rangle + b|v\rangle$ è reale, allora l'azione di un operatore antilineare su di esso non si distingue da quella di un operatore lineare.

Teorema III. "Se tra i vettori di uno spazio V esiste una corrispondenza uno a uno tramite la trasformazione T , definita a meno di un fattore di fase e tale da conservare il prodotto scalare, allora la fase si può sempre scegliere in maniera tale da associare a T un operatore \hat{T} unitario lineare o antilineare".

Un'importante proprietà, che lega operatori lineari e antilineari riguarda il prodotto tra operatori. Siano \hat{A}, \dots, \hat{N} n operatori, di cui p lineari e q antilineari ($p + q = n$); il prodotto $\hat{A} \cdot \dots \cdot \hat{N}$ dà un operatore lineare o antilineare a seconda del fatto che q sia un numero pari o dispari.

Ritornando alle trasformazioni, applicare una trasformazione T ad un sistema quantistico Σ vuol dire riscrivere ogni variabile e ogni stato come una nuova variabile e un nuovo stato, *mantenendo invariate le caratteristiche fisiche del sistema*. T instaura una corrispondenza uno a uno tra le variabili: una data variabile \hat{A} (un'osservabile del sistema) viene trasformata in \hat{A}' tramite $T \implies \hat{A}' \equiv T\hat{A}$.

Per ipotesi, la variabile trasformata \hat{A}' ha lo stesso spettro di \hat{A} e gli autostati relativi a ciascun autovalore di \hat{A}' sono gli autostati trasformati relativi agli autovalori di \hat{A} . Tutto ciò fa sì che le caratteristiche fisiche del sistema si conservino prima e dopo la trasformazione. In termini di operazione di misura, si può immaginare che T sia applicata all'apparato di misura sull'osservabile \hat{A} , che viene reinterpretato come un apparato di misura sull'osservabile \hat{A}' (in questo modo si possono definire rototraslazioni, riflessioni ecc.)

A questo punto, non resta che occuparsi della **trasformazione degli stati**: sia $|v\rangle$ uno stato del sistema (lo si può sempre costruire tramite una base ortonormale comune a tutte le osservabili di Σ , quindi, essendo reale, è sempre definito a meno di una fase); lo stato trasformato $|v'\rangle \equiv T|v\rangle$ è comune a tutte le osservabili trasformate $\implies T$ instaura una relazione uno a uno tra i vettori $|v\rangle$ e $|v'\rangle$ definita a meno di una fase. Inoltre, sempre a causa del fatto che la trasformazione deve conservare le caratteristiche fisiche del sistema, quando questo si trova nello stato $|v'\rangle$, la probabilità che una misura dia un risultato corrispondente allo stato $|u'\rangle$, la trasformata di $|u\rangle$, (ovvero che, *in seguito alla misura*, il sistema collassi in $|u'\rangle$) è uguale alla probabilità che la stessa misura dia un risultato corrispondente allo stato $|u\rangle$, quando il sistema si trova in $|v\rangle$. Ovvero:

$$|\langle v'|u'\rangle|^2 = |\langle v|u\rangle|^2 \quad \forall |u\rangle, |v\rangle. \quad (2.1)$$

Di conseguenza, la trasformazione T conserva anche il prodotto scalare e quindi, in accordo al Teorema III, è possibile scegliere la fase dei vettori trasformati in maniera tale da rendere T unitaria lineare o antilineare.

$$|u'\rangle = \hat{T}|u\rangle \quad (2.2)$$

Dove \hat{T} è un operatore unitario adeguato lineare o antilineare. Di conseguenza vale:

$$\hat{T}\hat{T}^\dagger = \hat{T}^\dagger\hat{T} = \mathbb{1} \quad (2.3)$$

Ritornando brevemente alla trasformazione delle osservabili, dato che la trasformazione conserva le caratteristiche fisiche del sistema, allora essa conserverà anche i valori medi. Quindi per un'osservabile \hat{A} vale:

$$\langle v'|\hat{A}'|v'\rangle = \langle v|\hat{A}|v\rangle$$

o, anche ¹ :

$$\langle v|\hat{T}^\dagger\hat{A}'\hat{T}|v\rangle = \langle v|\hat{A}|v\rangle$$

¹ Si perviene a questo risultato utilizzando la (2.2). Il passaggio è scontato per gli operatori lineari e lo si estende agli antilineari grazie al fatto che $\langle v|\hat{A}|v\rangle$ è reale.

Di conseguenza, grazie al Teorema I e alla (2.3), si può scrivere:

$$\hat{A} = \hat{T}^\dagger \hat{A}' \hat{T} \quad \hat{A}' = \hat{T} \hat{A} \hat{T}^\dagger \quad (2.4)$$

Dalle relazioni (2.4), si evince un'importante proprietà: *le relazioni algebriche tra le osservabili del sistema si conservano se \hat{T} è lineare e vengono sostituite dalle loro coniugate se \hat{T} è antilineare.*

L'osservabile \hat{A} è una funzione reale \mathbf{F} delle osservabili fondamentali del sistema: $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_n)$ e la sua trasformata \hat{A}' è necessariamente funzione delle osservabili fondamentali trasformate: $\hat{A}' \equiv \mathbf{F}(\xi')$. Quindi la trasformazione T è nota quando è nota \mathbf{F} , ovvero quando sono note le funzioni $f_1(\xi), \dots, f_n(\xi)$, scelte in maniera tale che sia:

$$T[\xi_n] \equiv \xi'_n = f_n(\xi)$$

In questo modo si determinano anche le **regole di commutazione** delle ξ' , che devono rispettare le proprietà di conservazione delle relazioni algebriche sopracitate. Esistono 2 possibilità: o la trasformazione conserva le relazioni fondamentali di commutazione o ne inverte il segno².

Nel primo caso, l'operatore unitario \hat{T} associato alla trasformazione è lineare, nel secondo caso è antilineare.

Avendo a disposizione delle trasformazioni, è possibile costruire dei **gruppi**³. In generale si ha un insieme $\{T\}$ di trasformazioni T_i e, ad ognuna di queste trasformazioni si associa un operatore \hat{T}_i adeguato, con le proprietà discusse precedentemente. Di conseguenza ci sarà una corrispondenza uno a uno tra gli elementi dell'insieme $\{T\}$ e gli elementi (operatori) dell'insieme $\{\hat{T}\}$. Se $\{T\}$ è un gruppo di trasformazioni G con delle specifiche proprietà, non è detto che $\{\hat{T}\}$ le conservi tutte. Infatti, il prodotto tra gli operatori coincide con quello tra gli elementi del gruppo di trasformazioni solo a meno di una fase. Ovviamente si può scegliere la fase in maniera tale che $\{\hat{T}\}$ abbia le proprietà di G e in questi casi si dice che $\{\hat{T}\}$ è **isomorfo** a G e, di conseguenza, anch'esso è un gruppo \hat{G} . Tuttavia, può capitare che il gruppo non permetta di scegliere la fase in questo modo e bisogna, in realtà, associare alla trasformazione i -esima di G un insieme di operatori (\hat{T}_{ij}) .

²Mentre in Meccanica Classica le trasformazioni devono preservare le Parentesi di Poisson $\{A, B\}$, in Meccanica Quantistica, queste devono conservare la seguente quantità:

$$-\frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{B}].$$

³Si definisce gruppo un insieme di operatori dove:

- il prodotto di ciascuna coppia di operatori dell'insieme appartiene ancora all'insieme;
- l'operatore identità $\mathbb{1}$ appartiene all'insieme;
- per ogni operatore esiste un operatore inverso, tale che il loro prodotto dia l'identità;
- il prodotto definito nell'insieme è associativo.

Un'osservabile \hat{Q} è **invariante** rispetto alle trasformazioni di G se:

$$\hat{T}_i \hat{Q} \hat{T}_i^\dagger = \hat{Q} \quad \forall \hat{T}_i \in \hat{G},$$

dove si è fatto uso della (2.4)_b. Questa scrittura porta immediatamente alla proprietà:

$$[\hat{Q}, \hat{T}_i] = 0. \quad (2.5)$$

Quindi esisterà un base di autofunzioni comune ad entrambi gli operatori e, generalizzando il tutto, comune all'osservabile \hat{Q} e a tutte le trasformazioni del gruppo. Questa base si può identificare con *almeno* tre numeri quantici; di conseguenza, essa sarà data dal ket $|\tau j \mu\rangle$ dove:

- j indica la *rappresentazione irriducibile*⁴ a cui appartiene $|\tau j \mu\rangle$;
- μ distingue i vettori di base della rappresentazione irriducibile caratterizzata da j ;
- τ distingue, se serve, diversi sottospazi irriducibili.

Un esempio per questa base sarebbe, nella descrizione di un atomo idrogenoide, il ket $|nlm\rangle$. L'azione di \hat{Q} tra due basi diverse è data dalla relazione:

$$\langle \tau j \mu | \hat{Q} | \tau' j' \mu' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{\mu\mu'} Q_{\tau\tau'}^{(j)}$$

Si approda a questa relazione ricercando, tra le funzioni di \hat{T}_i , due set di osservabili:

- un set \hat{J} di osservabili che commutino con *tutti* gli operatori del gruppo, i cui autovalori possono essere etichettati col numero quantico j ;
- un set \hat{M} di osservabili che commutino tra di loro ma non con tutti gli operatori del gruppo, i cui autovalori possono essere etichettati col numero quantico μ .

\hat{Q} , \hat{J} e \hat{M} commutano tra di loro e quindi \hat{Q} dispone di una rappresentazione matriciale particolarmente semplice in ogni rappresentazione in cui \hat{J} e \hat{M} sono simultaneamente diagonali. Infine, gli autostati di \hat{Q} si ottengono diagonalizzando la matrice $Q_{\tau\tau'}^{(j)}$, corrispondente ad un certo valore di j . Quindi, per ogni j esisterà un insieme di autovalori $q_s^{(j)}$ di \hat{Q} , distinti, se serve, da un ulteriore numero quantico s . Chiamando d il numero di μ possibili con j fissato (ovvero la degenerazione degli autovalori di \hat{J}), si ha che tutti questi valori di μ corrispondono alla stessa matrice $Q_{\tau\tau'}^{(j)}$. Questo tipo di degenerazione viene dall'invarianza di \hat{Q} ed è detta **degenerazione di gruppo**.

Si supponga che l'Hamiltoniana H del sistema sia invariante sotto le trasformazioni del gruppo G . Tutto quanto detto sopra sarà applicabile all'operatore \hat{H} . Di conseguenza:

$$[\hat{H}, \hat{T}_i] = 0 \quad \forall \hat{T}_i \in \hat{G} \quad (2.6)$$

e si potranno cercare i set di osservabili \hat{J} e \hat{M} precedentemente introdotti.

⁴Con rappresentazione si intende una coppia (V, f) di uno spazio vettoriale V e un omomorfismo di gruppi f (un' applicazione tra gruppi che ne conserva le operazioni). Questa coppia, detta anche mappa, mette in relazione gli elementi del gruppo con quelli di un altro insieme. Un sottospazio W di V è detto sottorappresentazione se è invariante sotto l'effetto della mappa (V, f) . Se V non ammette sottorappresentazioni diverse da quelle banali $(V$ e $\emptyset)$, è detta rappresentazione irriducibile.

Quando la (2.6) è vera per un certo gruppo \hat{G} si dice che il sistema gode della **simmetria** rispetto alle trasformazioni del gruppo G . Alternativamente, si può dire che l'Hamiltoniana è invariante sotto queste trasformazioni. Come in Meccanica Classica, le simmetrie sono legate alle **leggi di conservazione** del sistema. Ciò implica che le osservabili che commutano con \hat{H} sono costanti del moto. Di conseguenza vale la seguente proprietà:

"Se \hat{H} è invariante sotto le trasformazioni di un gruppo, tutte le osservabili funzione degli operatori del gruppo sono costanti del moto".

Ciò è vero, in particolare, per \hat{J} e \hat{M} e, dato che essi commutano, è possibile definire in maniera esatta i loro valori attesi, che rimarranno costanti nel tempo.

2.2 Simmetrie continue

Vengono chiamati **gruppi continui** quei gruppi di infinite trasformazioni, dipendenti da uno o più parametri continui. Verranno considerati, in particolare, i gruppi le cui trasformazioni finite si possono scrivere come serie di trasformazioni infinitesime, come le traslazioni spaziali e le rotazioni. Bisogna, quindi, solo capire come si trasformano in maniera infinitesima le osservabili del sistema, in quanto, ad ogni trasformazione infinitesima viene associato un operatore unitario che si discosta di un infinitesimo da $\mathbb{1}$. In questi casi, per quanto detto nel paragrafo 2.1, l'operatore deve essere necessariamente lineare⁵.

Supponendo, per praticità, che la trasformazione T dipenda da un unico parametro s , essa dovrà essere del tipo: $T_s \xrightarrow{s \rightarrow 0} \mathbb{1}$. Di conseguenza si otterrà un operatore, al primo ordine, del tipo:

$$\hat{T}_{ds} = \mathbb{1} - i\hat{G}ds.$$

\hat{G} è detto **generatore** della trasformazione.

La condizione (2.3) comporta:

$$(\mathbb{1} - i\hat{G}ds)(\mathbb{1} + i\hat{G}^\dagger ds) = (\mathbb{1} - i\hat{G}ds)(\mathbb{1} + i\hat{G}^\dagger ds) = \mathbb{1}$$

Da cui, raccogliendo i termini al primo ordine in ds , si ottiene: $\hat{G} = \hat{G}^\dagger$.

Ovvero \hat{G} è hermitiano.

Ora, per gli stati e le osservabili, in seguito alla trasformazione infinitesima si ha:

$$|v'\rangle \equiv |v\rangle + d|v\rangle = (\mathbb{1} - i\hat{G}ds)|v\rangle;$$

$$\hat{A}' \equiv \hat{A} + d\hat{A} = (\mathbb{1} - i\hat{G}ds)\hat{A}(\mathbb{1} + i\hat{G}ds) = \hat{A} + ids[\hat{G}, \hat{A}]$$

dove si è fatto uso della relazione (2.4)_b e del fatto che \hat{G} è hermitiano. Da queste due relazioni si ottiene:

$$d|v\rangle = -i\hat{G}ds|v\rangle \quad (2.7)$$

$$d\hat{A} = -ids[\hat{G}, \hat{A}] \quad (2.8)$$

Utilizzando la (2.8) sulle osservabili fondamentali del sistema:

$$\xi' = \xi + d\xi \implies d\xi = -ids[\hat{G}, \hat{\xi}].$$

⁵Si considerino 2 osservabili che non commutino; in seguito a trasformazioni infinitesime, il loro commutatore non può subire modifiche finite (subirà modifiche infinitesime) e, in particolare, non potrà cambiare di segno).

Quindi:

$$[\hat{G}, \hat{\xi}] = i \frac{d\hat{\xi}}{ds} \quad (2.9)$$

In accordo con la definizione di invarianza, se vale la (2.5) (dove $\hat{T}_i \rightarrow \hat{G}$ e $\hat{Q} \rightarrow \hat{\xi}$), allora $\frac{d\hat{\xi}}{ds} = 0$, ovvero l'osservabile ξ non viene modificata sotto l'effetto della trasformazione. Inoltre, per una data trasformazione, sono noti i termini $\frac{d\hat{\xi}}{ds}$; di conseguenza è noto, a meno di una costante, \hat{G} ⁶.

2.2.1 Traslazioni

Si immagini una particella che trasla lungo l'asse Ox di una distanza a ; sia $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ la sua posizione, $\mathbf{p} \equiv (p_x, p_y, p_z)$ il suo impulso e $\mathbf{s} \equiv (s_x, s_y, s_z)$ il suo spin. Nella traslazione $T_x(a)$, che nel seguito, per praticità, verrà chiamata semplicemente T_a , tutte le nove osservabili fondamentali, tranne la x , sono invarianti. Infatti, solo per x , vale:

$$\hat{T}_a \hat{x} \hat{T}_a^\dagger = \hat{T}_a x \hat{T}_a^\dagger = x - a$$

Per quanto riguarda la trasformazione infinitesima, T_{da} , si ha che $dx = -da$, mentre tutte le altre variazioni dy, \dots, ds_z sono nulle. Dalla (2.9) si possono ricostruire le regole di commutazione del generatore \hat{G}_x :

$$[\hat{G}_x, \hat{x}] = i$$

$$[\hat{G}_x, \hat{y}] = \dots = [\hat{G}_x, \hat{s}_z] = 0$$

Da cui si evince, utilizzando le regole di commutazione delle componenti degli operatori posizione e impulso, che:

$$\hat{G}_x = \frac{\hat{p}_x}{\hbar} + k,$$

dove k è una costante arbitraria che può essere posta uguale a zero.

Generalizzando il discorso per una traslazione di una distanza a lungo una direzione generica \mathbf{r} in un sistema di N particelle, si ottiene, analogamente:

$$\hat{\mathbf{G}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}}{\hbar} \quad (2.10)$$

Dove:

$\hat{\mathbf{G}}$ ha componenti (\hat{G}_i) e lo stesso vale per $\hat{\mathbf{P}}$;

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{p}}_j.$$

⁶In Meccanica classica, la variazione $\frac{\partial \xi}{\partial s} ds$ di ogni variabile ξ è data dalle parentesi di Poisson: $\frac{\partial \xi}{\partial s} = \{\tau, \xi\}$, dove τ è il momento coniugato alla variabile s . Di conseguenza, l'osservabile $\hbar \hat{G}$ è l'analogo quantistico di τ .

Così facendo si ottiene un operatore infinitesimale unitario del tipo:

$$\hat{\mathbf{T}}_{d\mathbf{a}} = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{P}} \cdot d\mathbf{a}.$$

Come già anticipato, si può costruire una qualsiasi traslazione finita come serie di N traslazioni infinitesime: vale, infatti: $N da \equiv N \frac{a}{N}$. Di conseguenza, una traslazione di una distanza a si può scrivere come:

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar N} \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{a} \right)^N$$

Riconoscendo il limite notevole dell'esponenziale:

$$\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{a}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{a}}.$$

Per come è fatto l'operatore $\hat{\mathbf{T}}_{d\mathbf{a}}$, condizione sufficiente e necessaria affinché l'Hamiltoniana sia invariante sotto traslazioni è:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{P}}] = 0.$$

Quindi, le tre componenti dell'impulso totale P_x, P_y e P_z sono costanti del moto e, dato che commutano tra loro, ad ognuna di esse può essere dato un valore preciso, che si manterrà costante nel tempo.

2.2.2 Rotazioni

Analogamente al caso delle traslazioni, si considera, inizialmente, la rotazione di una particella di un angolo ϑ attorno all'asse Oz . Nella rotazione $R_z(\vartheta)$, che d'ora in poi sarà indicata solo con R_ϑ , il vettore impulso e la componente z del vettore posizione rimangono invariati. Infatti vale:

$$R_\vartheta[\psi(x, y, z)] = \psi(x \cos \vartheta + y \sin \vartheta, -x \sin \vartheta + y \cos \vartheta, z)$$

In particolare, per una rotazione infinitesima $R_{d\vartheta}$, considerando solo i termini al primo ordine in $d\vartheta$ dello sviluppo con Taylor attorno al punto (x, y, z) , si ha:

$$R_{d\vartheta}(\psi(x, y, z)) \approx \psi(x + y d\vartheta, -x d\vartheta + y, z) \approx \psi(x, y, z) + d\vartheta \left(y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

dove il termine con le derivate parziali coincide con l'opposto della componente z del momento angolare del sistema. Di conseguenza, in termini di operatori:

$$\hat{R}_{d\vartheta} = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} d\vartheta \hat{L}_z$$

Per una rotazione infinitesima attorno ad una direzione qualunque \mathbf{r} , invece:

$$\hat{R}_{d\vartheta} = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} d\vartheta \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{r}$$

Il discorso si può generalizzare ad un sistema di n particelle, introducendo l'operatore momento angolare totale: $\hat{\mathbf{J}}$.

Anche in questo caso, si può ottenere una rotazione di un angolo ϑ tramite una serie di N rotazioni infinitesime $\implies Nd\vartheta = N\frac{\vartheta}{N}$. La rotazione finita è data da:

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\mathbb{1} - \frac{i\vartheta}{\hbar N} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{r} \right)^N$$

e, di conseguenza

$$\hat{R}_{\vartheta} = e^{-\frac{i\vartheta}{\hbar} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{r}}.$$

Condizione sufficiente e necessaria affinché l'Hamiltoniana del sistema sia invariante sotto rotazioni è:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$$

Di conseguenza le tre componenti del momento angolare totale del sistema L_x, L_y e L_z si conservano.

2.3 Simmetrie discrete

Le simmetrie discrete sono quelle relative a gruppi di trasformazione non continui (**gruppi discreti**). Di conseguenza, con questo tipo di trasformazione, non è possibile definire un generatore infinitesimale, in quanto la variabile trasformata (osservabile) e, quindi, la trasformazione stessa, non dipenderà da un parametro continuo, ma da uno discreto. Ciò porta anche a dire che un gruppo discreto è composto da un numero finito di trasformazioni. Nelle seguenti sezioni saranno descritte 2 tipi di simmetrie discrete: la riflessione spaziale e lo scambio di variabili in sistemi a più particelle identiche.

2.3.1 Riflessione spaziale

Del gruppo discreto delle riflessioni fanno parte solo 2 operatori: l'identità $\mathbb{1}$ e la riflessione $\hat{\pi}$. Quest'ultima, chiamata anche **parità**, è una trasformazione che modifica le coordinate del sistema invertendole, ovvero trasforma un sistema RH in un sistema LH⁷. Per quanto riguarda il discorso in questione, però, verranno considerati, più che altro, riflessioni sugli stati $|v\rangle$ di un sistema fisico. Lo stato trasformato $|v'\rangle$ si ottiene applicando l'**operatore di parità** (unitario):

$$|v'\rangle = \hat{\pi} |v\rangle.$$

Dato che $\hat{\pi}$ è unitario, allora sull'operatore posizione si avrà:

$$\langle v' | \hat{\mathbf{r}} | v' \rangle = \langle v | \hat{\pi}^\dagger \hat{\mathbf{r}} \hat{\pi} | v \rangle = - \langle v | \hat{\mathbf{r}} | v \rangle. \quad (2.11)$$

La seconda uguaglianza della (2.11) è, in realtà, un risultato che ci si aspetta. Affinché esso sia valido deve valere:

$$\hat{\pi}^\dagger \hat{\mathbf{r}} \hat{\pi} = -\hat{\mathbf{r}},$$

ovvero:

$$\hat{\mathbf{r}} \hat{\pi} = -\hat{\pi} \hat{\mathbf{r}}. \quad (2.12)$$

Di conseguenza, $\hat{\pi}$ e $\hat{\mathbf{r}}$ devono *anticommutare*.

⁷Con RH (right-handed) e LH (left-handed) si intende sistema di coordinate destrogiro e sistema di coordinate levogiro.

Per la riflessione degli autostati dell'operatore posizione, una volta dimostrato che l'operatore parità e l'operatore posizione anticommutano e, di conseguenza, che è valida la (2.11), si vede subito che

$$\hat{\pi}^2 = \mathbb{1}. \quad (2.13)$$

Di conseguenza si può scrivere:

$$\hat{\pi}^2 |\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle,$$

ovvero i possibili autovalori dell'operatore parità $\hat{\pi}$ sono ± 1 . Inoltre, per come è definito $\hat{\pi}$, esso sarà, oltre che unitario, anche hermitiano:

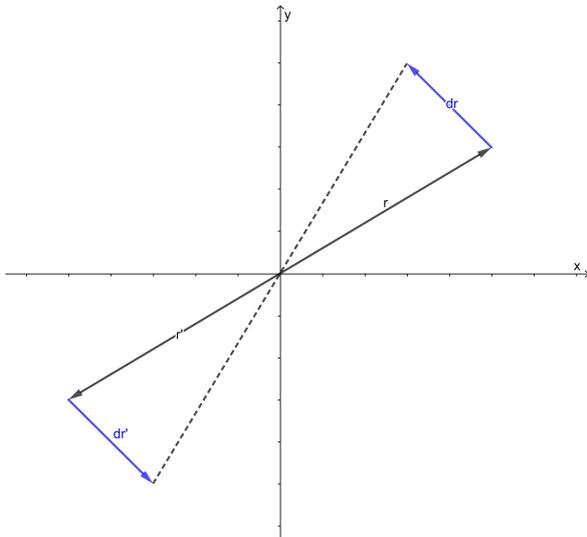
$$\hat{\pi} = \hat{\pi}^{-1} = \hat{\pi}^\dagger. \quad (2.14)$$

L'autovalore di $\hat{\pi}$ è chiamato **parità** e gli autostati relativi all'autovalore 1 sono chiamati *stati pari*, mentre quelli relativi all'autovalore -1 sono chiamati *stati dispari*. Di conseguenza, le funzioni d'onda del primo tipo non cambiano di segno, in seguito ad una riflessione delle osservabili, mentre quello del secondo tipo si trasformano insieme alle osservabili, nelle loro opposte.

L'operatore posizione, come autostato della parità è dispari e la stessa cosa vale per l'operatore impulso, in quanto: $\mathbf{p} = m \frac{d\mathbf{x}}{dt}$. Inoltre, per dimostrare questa proprietà, basta vedere $\hat{\mathbf{p}}$ come generatore di una traslazione infinitesima di un tratto $d\mathbf{r}$. Una traslazione seguita da parità è uguale a una parità seguita da una traslazione nel verso opposto:

$$\hat{\pi} \hat{\mathbf{T}}_{d\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{T}}_{-d\mathbf{r}} \hat{\pi}.$$

Una rappresentazione di ciò può essere data dalla seguente figura:



Una particella parte dalla posizione \mathbf{r} e trasla di un vettore $d\mathbf{r}$; a questo punto subisce la riflessione $\hat{\pi}$ e viene proiettato nel punto che raggiungerebbe una particella traslando di un vettore $d\mathbf{r}' = -d\mathbf{r}$, partendo dalla posizione $\mathbf{r}' = \hat{\pi}\mathbf{r}$.

Quindi:

$$\hat{\pi} \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{p}} \cdot d\mathbf{r} \right) \hat{\pi}^\dagger = \mathbb{1} + \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{p}} \cdot d\mathbf{r},$$

da cui si può dire che $\hat{\mathbf{p}}$ e $\hat{\pi}$ anticommutano.

Al contrario di posizione e impulso, il momento angolare $\hat{\mathbf{L}}$ e il momento angolare totale $\hat{\mathbf{J}}$ (quindi anche lo spin) commutano con l'operatore parità:

$$[\hat{\mathbf{J}}, \hat{\pi}] = 0. \quad (2.15)$$

Per dimostrare questo risultato basta pensare a quanto detto sulle parità degli operatori $\hat{\mathbf{r}}$ e $\hat{\mathbf{p}}$: come autostati di \hat{P} sono entrambi dispari e, dato che, il momento angolare si definisce come:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

in termini di operatori e autovalori si avrà⁸:

$$\pi(\hat{\mathbf{L}}) = \pi(\hat{\mathbf{r}})\pi(\hat{\mathbf{p}}) = (-1)^2 = 1.$$

Tutto ciò si generalizza in maniera analoga per l'operatore $\hat{\mathbf{J}}$.

Di conseguenza:

$$\langle v' | \hat{\mathbf{J}} | v' \rangle = \langle v | \hat{\pi}^\dagger \hat{\mathbf{J}} \hat{\pi} | v \rangle = \langle v | \hat{\mathbf{J}} | v \rangle$$

$$\hat{\pi}^\dagger \hat{\mathbf{J}} \hat{\pi} = \hat{\mathbf{J}}$$

$$\hat{\mathbf{J}} \hat{\pi} = \hat{\pi} \hat{\mathbf{J}};$$

da cui la (2.15).

Per quanto riguarda la simmetria del sistema in seguito a riflessioni, si ha che l'Hamiltoniana \hat{H} è invariante se: $[\hat{H}, \hat{\pi}] = 0$.

2.3.2 Permutazioni

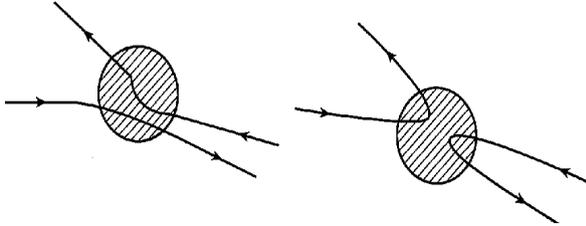
Una permutazione è uno scambio di particelle in uno stesso sistema fisico; di conseguenza, in seguito ad una permutazione una particella (1) va ad occupare lo stato di una particella (2) e viceversa. Come gruppo di trasformazioni, quello delle permutazioni è discreto e il numero di trasformazioni (e, quindi, di operatori) a disposizione dipende dal numero di particelle del sistema. In un sistema di n particelle, infatti, il numero massimo di permutazioni che si possono applicare è: $N = n!$ e, tra questi operatori, c'è anche l'identità $\mathbb{1}$. Quando l'Hamiltoniana è invariante per permutazioni ($[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0 \quad \forall i, j = 1, \dots, n$)⁹ si dice che il sistema gode di **degenerazione di scambio**. Ciò accade quando le particelle del sistema sono *identiche* (hanno le stesse proprietà fisiche intrinseche, come massa, carica, spin ecc.).

In Meccanica Quantistica ci si pone il problema delle particelle identiche, di cui non esiste un analogo classico. In Meccanica Classica, infatti, si fa uso del concetto di *traiettoria* \implies anche se due particelle sono identiche le si può etichettare, con un numero ad esempio, perché sono note le loro traiettorie. Ad esempio in un problema di urti classico tra due masse identiche, queste si possono distinguere prima e dopo l'urto se se ne conosce la traiettoria (il fatto di dare a queste masse un'etichetta è convenzionale). In Quantistica, invece, non potendo utilizzare il concetto di traiettoria (non è definito), non si distinguono, ad esempio in seguito ad un'interazione, due particelle identiche.

⁸Si è fatto uso del fatto che la parità è un numero quantico moltiplicativo.

⁹Con \hat{P}_{ij} si indica la permutazione tra le particelle i e j .

Una rappresentazione di quanto detto si può trovare nella seguente figura:



In entrambi i casi si hanno due particelle che interagiscono nella zona in grigio. Per rappresentare il problema e, in special modo, il fatto che non esiste un suo analogo classico, è stato utilizzato, impropriamente, il concetto di traiettoria. Le due situazioni rappresentate sono, quantisticamente indistinguibili, a meno che non si usino determinati accorgimenti che verranno introdotti in seguito.

Si considerino, per semplicità, solo due particelle; siano $|k'\rangle$ e $|k''\rangle$ gli autostati (comuni ad un set completo di osservabili) delle due particelle. Immaginando che l'interazione tra le particelle, quando queste sono lontane tra loro, sia trascurabile, si può scrivere la funzione d'onda totale del sistema come:

$$|k'\rangle |k''\rangle ,$$

oppure come:

$$|k''\rangle |k'\rangle .$$

In entrambe le formule, il primo ket si riferisce alla particella 1 e il secondo alla particella 2. Si vede subito come ci sia ambiguità tra le due funzioni d'onda. Si supponga di eseguire una misura sul sistema: si può trovare, ad esempio, la particella 1 nello stato $|k'\rangle$ e la 2 nello stato $|k''\rangle$. Tuttavia, non si sa, *a priori*, se lo stato complessivo sia $|k'\rangle |k''\rangle$ o $|k''\rangle |k'\rangle$.

Infine, tutti gli stati che si possono scrivere come combinazione lineare dei due possibili stati complessivi appena introdotti:

$$c_1 |k'\rangle |k''\rangle + c_2 |k''\rangle |k'\rangle ,$$

in seguito alla misura, porteranno sempre allo stesso set di autovalori. In parole povere, quindi, il problema della degenerazione di scambio è che, anche specificando gli autovalori di un set completo di osservabili, l'autostato non viene definito. Per risolvere il problema, ci si rifà all'osservabile spin; prima di ciò, tuttavia, verranno introdotti gli operatori di permutazione e le loro proprietà matematiche.

Il sistema più semplice da trattare è quello a $n = 2$ particelle identiche (ad esempio l'atomo di elio o un atomo eliogenoide). In questo caso, il gruppo di trasformazioni delle permutazioni dà soltanto due operatori: $\mathbb{1}$ e \hat{P}_{12} . Vale:

$$\hat{P}_{12} = \hat{P}_{21} \quad \hat{P}_{12}^2 = \mathbb{1} \quad (2.16)$$

Dalla (2.16)_b si evince che, come nelle riflessioni, gli autovalori di \hat{P}_{12} possono essere solo ± 1 (lo stesso vale per \hat{P}_{ij} generico). Dunque:

$$\hat{P}_{12} |k'\rangle |k''\rangle = \pm |k''\rangle |k'\rangle . \quad (2.17)$$

Supponendo che il sistema goda di degenerazione di scambio e sapendo che i due operatori del gruppo di permutazione commutano tra loro, si può, quindi, trovare una base di autofunzioni che diagonalizzi i tre operatori.

Questa fortunata situazione, non sussiste, con la stessa naturalezza, anche nel caso di sistemi con $n > 2$ particelle identiche. In questi casi, il gruppo di trasformazioni ha $n!$ permutazioni, tra cui $\mathbb{1}$. Il generico operatore \hat{P}_{ij} gode delle proprietà (2.16)_a, (2.16)_b e (2.17). La difficoltà sta nel fatto che, mentre l'Hamiltoniana gode di degenerazione di scambio, ovvero commuta con tutti gli operatori del gruppo, gli stessi operatori non commutano necessariamente tra loro, cioè: $([\hat{P}_{ij}, \hat{P}_{ik}] \neq 0, j \neq k)$.

Introducendo l'operatore **permutazione** \hat{P} , che si ottiene applicando in serie i vari scambi \hat{P}_{ij} , vale sicuramente: $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$, ma si dimostra (**Postulato di simmetrizzazione**) che esistono solo due autostati comuni ad entrambi gli operatori. Indicando con q la coppia (\mathbf{r}, m_s) , dove $m_s = \pm \frac{1}{2}$, si definiscono:

stato totalmente simmetrico:

uno stato ψ^s tale che: $\hat{P}\psi^s(q_1, \dots, q_n) = \psi^s(q_{P1}, \dots, q_{Pn}) = \psi^s(q_1, \dots, q_n)$

stato totalmente antisimmetrico:

uno stato ψ^a tale che: $\hat{P}\psi^a(q_1, \dots, q_n) = \psi^a(q_{P1}, \dots, q_{Pn}) = \pm \psi^a(q_1, \dots, q_n)$

Il primo tipo corrisponde sempre all'autovalore della permutazione +1, mentre il secondo può corrispondere ad entrambi gli autovalori, a seconda del numero di scambi che compongono la permutazione \hat{P} : quest'ultima, infatti, si dice *pari (dispari)* se è composta da un numero pari (dispari) di scambi in sequenza. Alle permutazioni pari è associato l'autovalore +1, mentre a quelle dispari l'autovalore -1 (per stati totalmente antisimmetrici). Infine, per il **Teorema di spin statistica**, le particelle identiche descritte da funzioni d'onda totalmente simmetriche sono dette *bosoni* (hanno spin intero e obbediscono alla statistica di Bose - Einstein), mentre quelle descritte da funzioni d'onda totalmente antisimmetriche sono dette *fermioni* (hanno spin semi-intero e obbediscono alla statistica di Fermi - Dirac).

Capitolo 3

Struttura delle molecole

In questo capitolo, si mostrerà come le simmetrie introdotte nel capitolo precedente partecipano alla struttura delle molecole. Dato che i vari metodi che esistono per descrivere questi sistemi partono da sistemi più semplici, nella prima sezione del capitolo verranno descritti gli atomi, insieme alle simmetrie di cui godono. Nelle sezioni successive, invece, saranno finalmente descritte le molecole e verranno riportati alcuni esempi.

3.1 Simmetrie degli atomi

3.1.1 Atomo idrogenoide

L'Hamiltoniana di un atomo idrogenoide, con un nucleo di carica Ze e massa M e un elettrone orbitante di massa m è:

$$H = \frac{1}{2M}p_n^2 + \frac{1}{2m}p_e^2 - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|}$$

e, in termini di operatori:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2 + V(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|),$$

dove i pedici n e e si rifanno a nucleo ed elettrone. Quest'Hamiltoniana è *separabile*: si può scrivere come la somma di un'Hamiltoniana per il centro di massa del sistema e un'Hamiltoniana per il moto relativo nucleo - elettrone. Introdotta le due coordinate:

$$\mathbf{r}_{CM} = \frac{M\mathbf{r}_n + m\mathbf{r}_e}{M + m}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n,$$

che sono, rispettivamente, posizione del centro di massa e posizione dell'elettrone rispetto al nucleo e la massa ridotta

$$\mu = \frac{Mm}{M + m},$$

si può scrivere:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(M + m)}\nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{rel}^2 + V(|\mathbf{r}|) \quad (3.1)$$

Dire che la (3.1) è un'Hamiltoniana separabile vuol dire che la si può, appunto, separare in termini (in questo caso due) che commutano tra loro. Cosa fondamentale, gli autovalori dell'Hamiltoniana totale sono la somma degli autovalori dei singoli termini e le sue autofunzioni sono il prodotto delle autofunzioni dei singoli termini. In poche parole si possono risolvere le due Hamiltoniane separatamente.

Il primo termine rappresenta il moto di una **particella libera**, in quanto non compare il potenziale. Classicamente si ha:

$$H = \frac{p^2}{2(M+m)} ;$$

di conseguenza, $[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = 0$ e, per quanto detto nella sezione 2.2.1, l'Hamiltoniana è invariante per traslazioni, in accordo col fatto che, in assenza di forze (potenziale costante), l'impulso si conserva. Dato che l'impulso compare al quadrato, allora vale anche: $[\hat{H}, \hat{\pi}] = 0$, quindi si ha anche un'invarianza per riflessioni (sezione (2.3.1)). Il problema è che operatore impulso e operatore parità non commutano, quindi questi due, aggiunti all'operatore hamiltoniano non danno un set completo. Per ogni autovalore E di \hat{H} esistono due autostati

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{\pm \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r}} ,$$

dove: $p = \sqrt{2mE}$. Questi sono anche autostati dell'operatore $\hat{\mathbf{p}}$, relativi agli autovalori $\pm p$. La degenerazione di E , fisicamente, non lascia allibiti, in quanto l'energia cinetica non dipende dal verso del moto. Inoltre la si può spiegare introducendo l'operatore parità: questo serve proprio a passare da uno all'altro dei due autostati appena introdotti, applicando la riflessione all'osservabile $\hat{\mathbf{p}}^1$.

Il secondo termine dà il moto relativo dell'elettrone attorno al nucleo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{rel}^2 - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} . \quad (3.2)$$

La prima cosa da notare in questa Hamiltoniana è che il potenziale (di Coulomb) dipende dal modulo della posizione; infatti la forza elettrostatica è una forza centrale e, di conseguenza, il moto dell'elettrone attorno al nucleo è il moto di una particella immersa in un campo di forze centrale. Ciò porta da un'importante conseguenza: il sistema gode di **simmetria sferica**. Infatti è conveniente scrivere l'Hamiltoniana in coordinate sferiche e utilizzare queste ultime per risolvere il moto. Per fare ciò bisogna, per prima cosa scrivere il laplaciano in coordinate sferiche:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} .$$

Raccogliendo $\frac{1}{r^2}$ negli ultimi due addendi si ottiene l'operatore momento angolare \hat{L}^2 (a meno di un termine \hbar^{-2}):

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] .$$

¹Quando l'Hamiltoniana commuta separatamente con due operatori che fra loro non commutano, i suoi autostati sono degeneri, con molteplicità data da quella degli autostati di uno dei due operatori.

Di conseguenza, l'Hamiltoniana (3.2) si può scrivere come:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (3.3)$$

Anche quest'Hamiltoniana è separabile in un parte angolare e in una radiale; di conseguenza le autofunzioni $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ si possono scrivere come il prodotto di funzioni del raggio e funzioni degli angoli:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \equiv |nlm\rangle \quad (3.4)$$

Le funzioni $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ sono le **armoniche sferiche** e sono, simultaneamente autofunzioni di \hat{L}^2 e di \hat{L}_z . In questa base, \hat{L}^2 è diagonale e, quindi:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

L'hamiltoniana è, ora, una funzione nella sola variabile r (l'atomo è stato ridotto ad un sistema unidimensionale) e se ne possono calcolare gli autovalori:

$$E_n = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 n \hbar} \right)^2. \quad (3.5)$$

Analizzando l'Hamiltoniana del moto relativo, si vede subito che $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$ e questo risultato è stato utilizzato per separarla e per trovare delle autofunzioni comuni (le armoniche sferiche). Di conseguenza vale anche:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0;$$

infatti le armoniche diagonalizzano anche \hat{L}_z (\hat{H} , \hat{L}_z e \hat{L}^2 formano un set completo di osservabili). Per quanto detto nella sezione 2.2.2, l'Hamiltoniana è invariante per rotazioni e questo risultato viene fuori immediatamente dalla simmetria centrale sferica del sistema. Il tutto si ritrova concorde al fatto che, in un campo di forze centrale, il momento angolare si conserva, ovvero è una costante del moto.

L'Hamiltoniana, commuta anche con l'operatore parità $\hat{\pi}$:

$$\begin{cases} r \longrightarrow r \\ \vartheta \longrightarrow \pi - \vartheta \\ \varphi \longrightarrow \pi + \varphi \end{cases} \quad (3.6)$$

Applicando queste tre trasformazioni nell'Hamiltoniana (3.5) si vede che:

$$\hat{H} \hat{\pi} = \hat{\pi} \hat{H} \implies [\hat{H}, \hat{\pi}] = 0$$

Di conseguenza, la parità delle funzioni d'onda si conserva durante il moto (2.3.1). Data la simmetria sferica del problema, questo è un risultato che si poteva intuire guardando le (3.6) che mostrano che la variabile radiale, essendo definita positiva, rimane invariata, mentre si trasformano le due variabili angolari. Di conseguenza, in un sistema del genere, la riflessione $\hat{\pi}$ si può vedere come l'applicazione in serie di due rotazioni di 180° : una attorno all'asse z ortogonale al piano dell'orbita e una attorno ad un asse qualsiasi ortogonale a z . Essendo, il sistema, invariante per rotazioni attorno a tutte le direzioni si ottiene la conservazione della parità.

Resta solo da vedere come si comportano le autofunzioni di \hat{H} sotto parità. Utilizzando la (3.6)_a ci si rende conto del fatto che non bisogna preoccuparsi delle funzioni radiali $R_{nl}(r)$, ma solo delle armoniche sferiche, che in forma esplicita (per $m \geq 0$) sono:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} \frac{1}{\sin^m(\vartheta)} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\vartheta)^{l-m}} (\sin\vartheta)^{2l}$$

e per cui vale la coniugazione:

$$Y_{l-m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m [Y_{lm}(\vartheta, \varphi)]^* .$$

Utilizzando la (3.6)_b si ha: $\cos\vartheta \rightarrow -\cos\vartheta$, mentre, tramite la (3.6)_c si ottiene: $e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^m e^{im\varphi}$. Di conseguenza:

$$Y_{lm} \rightarrow (-1)^l Y_{lm} \quad (3.7)$$

Da cui si evince che:

$$\hat{\pi} |nlm\rangle = (-1)^l |nlm\rangle \quad (3.8)$$

dove, ovviamente, $(-1)^l \in \{-1, +1\}$ è l'autovalore dell'operatore di riflessione, ovvero la parità. Questa resta, in accordo a quanto detto sulla conservazione, definita e costante per le autofunzioni dell'atomo idrogenoide contrassegnate dal numero quantico l .

Prima di concludere il discorso sull'atomo idrogenoide, si parlerà delle degenerazioni in gioco: in Meccanica Quantistica esistono due tipi di degenerazioni:

- **degenerazioni essenziali:** derivano da una simmetria dell'Hamiltoniana rispetto ad un cambio di coordinate o ad una rotazione;
- **degenerazioni accidentali:** non derivano dalla classe di problemi in generale, ma dalla particolare forma dell'Hamiltoniana presa in considerazione.

Nell'atomo idrogenoide c'è una degenerazione essenziale dovuta all'invarianza dell'Hamiltoniana sotto rotazioni. Infatti, ad un autovalore l di \hat{L}^2 sono associati $2l + 1$ stati di \hat{L}_z , contrassegnati dagli autovalori $m \in [-l, l]$.

Ci si aspetterebbe, quindi, che, per un livello n dell'energia, ci siano $2l + 1$ stati degeneri; in realtà non è così, in quanto sussiste un'ulteriore degenerazione: per ogni livello n , l può variare da 0 a $n - 1$. Questa è una degenerazione accidentale, dovuta alla particolare forma dell'Hamiltoniana e, più in particolare, al tipo di potenziale (coulombiano). Si ha già avuto modo di constatare che, quando si ha una degenerazione degli stati, si è in presenza di una simmetria e, quindi, di una quantità conservata. Si può, quindi, supporre che esista un altro operatore che commuta con \hat{H} , \hat{L}_z e \hat{L}^2 e che spieghi questa degenerazione. L'operatore in questione è il **vettore di Runge-Lenz**, definito come:

$$\hat{\mathbf{N}} = \frac{\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}}{m} - \frac{e^2}{r^2} \mathbf{r} ,$$

dove m è la massa dell'elettrone. Il moto di quest'ultimo fa sì che si conservi il momento angolare; di conseguenza anche il vettore di Runge-Lenz si conserva. Tuttavia, il problema dello studio di questo operatore esula dal tema della Tesi; è stato, infatti, introdotto solo per spiegare la degenerazione degli autovalori dell'energia, per una questione di completezza.

Ancora: ci si aspetterebbe che la degenerazione totale degli autovalori dell'energia sia n^2 , tenendo conto di $[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{N}}] = 0$, ma, in realtà, la degenerazione è $2n^2$. In accordo col ragionamento che ha portato a ricercare il vettore di Runge - Lenz, si introduce un altro operatore: lo spin o momento angolare intrinseco \hat{S}^2 e la sua componente z \hat{S}_z , dove: $[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0$. Introducendo lo spin, la degenerazione dovuta alle coppie di autostati di \hat{S}_z relative all' (unico) autovalore di \hat{S}^2 viene risolta.

3.1.2 Atomo a più elettroni

L'Hamiltoniana di un atomo a N elettroni è:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}; \quad (3.9)$$

ovvero è la somma di N Hamiltoniane di singolo elettrone, più una sommatoria sulle coppie $i - j$ (con $i \neq j$) di termini repulsivi elettrone - elettrone².

Tralasciando momentaneamente il termine repulsivo, si vede che \hat{H} è separabile in $N\hat{H}_i$ di singolo elettrone e ognuna di queste Hamiltoniane gode delle proprietà di invarianza introdotte nella sezione precedente. La "novità", nel caso di N elettroni, riguarda il gruppo delle permutazioni ($N!$):

essendo, gli N elettroni, particelle identiche, l'Hamiltoniana gode di degenerazione di scambio ($[\hat{H}, \hat{P}] = 0$). Per questo motivo, le autofunzioni

$$\psi_n(q_1, \dots, q_n) = \psi_{n_1}(q_1) \cdot \dots \cdot \psi_{n_N}(q_N),$$

dove $n \equiv |nlm_l m_s\rangle$ e $q \equiv (\mathbf{r}, m_s)$, non sono autofunzioni adatte perché non diagonalizzano anche l'operatore di permutazione \hat{P} . Per quanto detto nella sezione 2.3.2, gli unici stati adatti sono quello totalmente simmetrico ψ^s e quello totalmente antisimmetrico ψ^a . Nel caso degli elettroni, si parla di fermioni e, di conseguenza, bisogna scrivere lo stato antisimmetrico, ma, per completezza, sarà presentato anche quello totalmente simmetrico, per bosoni.

Fermioni:

$\psi_n^a(q_1, \dots, q_N)$, relativo all'autovalore di $\hat{P}\hat{H} \pm E_n$.

$$\psi_n^a(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P_i} \hat{P}_i(\psi_{n_1}(q_1) \cdot \dots \cdot \psi_{n_N}(q_N)) , \quad (3.10)$$

dove \hat{P}_i è l' i -esimo operatore di scambio del gruppo delle permutazioni e P_i è il relativo autovalore. Per questo motivo, la (3.10) è la formula compatta del determinante di una matrice $n \times n$, chiamato **determinante di Slater**:

$$\psi_n^a(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_N}(q_N) \\ \dots \\ \psi_{n_1}(q_N) \dots \psi_{n_N}(q_1) \end{vmatrix} \quad (3.11)$$

²Si è già tenuto conto della separazione con l'Hamiltoniana del centro di massa, che gode, come nel caso dell'atomo idrogenoide di invarianza per traslazioni (generalizzata al caso di più particelle).

Il fatto che lo stato antisimmetrico si possa scrivere come un determinante generalizza il **Principio di esclusione di Pauli**: se due elettroni occupassero lo stesso stato, due righe (o due colonne) della matrice sarebbero uguali e il determinante si annullerebbe $\implies P = |\psi^a|^2 = 0$.

Bosoni

$\psi_n^s(q_1, \dots, q_N)$, relativo all'autovalore di $\hat{P}\hat{H} + E_n$.

$$\psi_n^s(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} \hat{P}_i(\psi_{n_1}(q_1) \cdot \dots \cdot \psi_{n_N}(q_N)) \quad .$$

Ritornando, ora al termine repulsivo della (3.9), esso viene trattato come piccola perturbazione soltanto in atomi a due elettroni, in quanto la sommatoria avrebbe soltanto un addendo, il cui peso sul resto dell'Hamiltoniana è piccolo. Per atomi con più di due elettroni, invece, il termine repulsivo viene di nuovo tralasciato, ma si immagina che ogni elettrone si muova in un *potenziale effettivo*, che include l'attrazione col nucleo e la repulsione con gli altri $N - 1$ elettroni:

$$V_{eff}(r_i) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} + S(r_i) \quad , \quad (3.12)$$

dove la funzione $S(r_i)$ rappresenta lo schermaggio dei rimanenti $N - 1$ elettroni. Guardando attentamente la (3.12), si vede che il potenziale effettivo, e, quindi, i termini che lo compongono sono tutti a simmetria sferica³. Di conseguenza l'atomo a più elettroni continua a godere, sebbene in maniera approssimata⁴, delle stesse simmetrie di quello idrogenoide.

3.2 Molecole

Da un primo punto di vista, una molecola è una configurazione stabile di un gruppo di nuclei ed elettroni; di conseguenza, è la generalizzazione del concetto di atomo. Secondo un altro punto di vista, invece, una molecola è una struttura stabile formata dall'interazione tra due o più atomi; sotto quest'ottica, individualmente, l'atomo conserva ancora la sua "identità". A seconda del caso, una delle due definizioni può essere più efficace dell'altra, ma, in generale, la struttura e le proprietà di una molecola si descrivono tramite una combinazione di questi due punti di vista. A prescindere da come si formano e dal tipo di legame chimico tra gli atomi, tutte le molecole hanno in comune la stessa proprietà: a causa delle repulsioni nucleo - nucleo ed elettrone - elettrone, una molecola si forma (è stabile) se e solo se gli atomi che la compongono assumono, nello *stato legato* un'energia minore di quella che avrebbero come entità separate (a distanza infinita gli uni dagli altri). Il parametro fondamentale per descrivere una molecola è, infatti, la **distanza internucleare** R , che può tendere all'infinito (atomi separati non interagenti) o a zero (singolo atomo).

Infine, per quanto riguarda gli elettroni dei vari atomi, quelli più interni, legati più saldamente al nucleo, non vengono quasi per niente perturbati; gli elettroni esterni, detti *di valenza*, invece sono quelli che partecipano maggiormente alle interazioni (infatti le loro funzioni d'onda sono quelle che vengono modificate significativamente).

³Lo schermaggio rappresenta la repulsione tra elettroni, che va a intaccare sull'attrazione tra nucleo ed elettrone i -esimo. Si ipotizza, di conseguenza, che affinché avvenga ciò, se il potenziale attrattivo è a simmetria sferica, la funzione $S(r_i)$ debba godere della stessa simmetria.

⁴L'approssimazione utilizzata è detta *di campo centrale* e viene corretta tenendo conto di altre interazioni (come quella spin - orbita); alternativamente, esistono metodi che si basano sulle stesse ipotesi, ma che evolvono in maniera più precisa, come quello di Hartree - Fock.

Esistono due tipi di legame chimico alla base della formazione delle molecole:

- **Legame ionico:** è di natura elettrostatica e si forma quando gli atomi possiedono un'elevata differenza di elettronegatività, ovvero una bassa energia di ionizzazione e un'alta affinità elettronica. In parole povere, esso si riferisce alla mutua attrazione elettrostatica che si instaura tra le cariche elettriche di un catione e di un anione che instaurano tale genere di legame e mira alla neutralità elettrica totale. A causa della natura coulombiana del legame, si può dire che non esiste una direzione privilegiata lungo cui esso si sviluppa; di conseguenza rappresenta un'interazione a simmetria sferica (gli ioni interagiscono tra loro lungo tutte le direzioni);
- **Legame covalente:** è anch'esso di natura elettrostatica e può avvenire tra atomi o tra ioni, ma non necessariamente la molecola finale deve essere neutra. Infatti, nel legame covalente, gli atomi che concorrono a formare la molecola condividono coppie di elettroni. Questi vengono, quindi, *delocalizzati* e vanno ad occupare degli orbitali molecolari. È questa caratteristica che lo contraddistingue dal legame ionico: la formazione degli orbitali molecolari porta a definire una direzione privilegiata lungo cui si sviluppa il legame, che perde, di conseguenza, la simmetria sferica caratteristica dell'interazione coulombiana⁵. Una trattazione più dettagliata del legame covalente verrà fornita nella prossima sezione.

In realtà la distinzione tra legame ionico e legame covalente non è così netta: qualsiasi molecola, in base al numero, all'intensità e alla geometria dei legami che la formano, ha una componente ionica e una covalente, in termini di funzione d'onda. Ovviamente una di queste può predominare sull'altra oppure essere nulla.

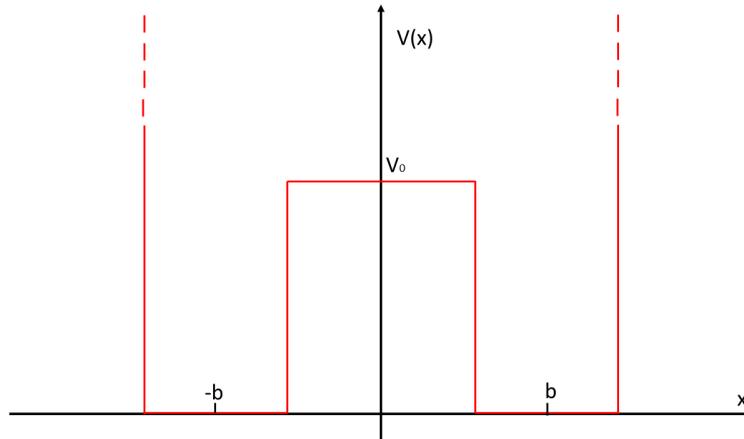
3.2.1 Doppia buca di potenziale

Per studiare il legame covalente e le sue proprietà di simmetria, è utile descrivere la molecola più semplice di tutte e l'andamento del suo potenziale; per molecole più elaborate, i risultati ottenuti vengono, nella pratica, generalizzati attraverso metodi avanzati. La molecola in questione è il *catione di diidrogeno* o, semplicemente, lo ione molecolare idrogeno H_2^+ ; è un sistema di due nuclei, che si respingono tra loro, con un unico elettrone attratto da entrambi. Dato che l'elettrone è molto più veloce dei nuclei, si assume che questi ultimi siano a riposo a distanza (internucleare) R l'uno dall'altro.

In realtà, la molecola H_2^+ è più particolare di quanto sembri, in quanto è una molecola con un solo elettrone, biatomica e **omonucleare** (i due nuclei sono uguali sia per carica (+e), che per massa (m_p)). Di questa simmetria gode il potenziale del sistema, ovvero una **doppia buca** (rappresenta l'attrazione da parte dei due nuclei) a distanza R l'una dall'altra, simmetrica rispetto ad un asse ortogonale a \mathbf{R} . Una rappresentazione dell'andamento del potenziale è data nella figura nella pagina seguente.

⁵Sia nel legame ionico che in quello covalente, in accordo a quanto detto sopra, l'energia del sistema legato deve essere minore di quella del sistema diviso. Ciò è reso possibile dalla distribuzione di carica degli elettroni di valenza degli atomi, che *legano* la molecola.

Dato che il moto dell'elettrone (nello stato legato) deve avere la stessa simmetria, è logico supporre che la densità di probabilità $|\psi|^2 = \psi\psi^*$ debba essere uguale, calcolata in due punti a destra e a sinistra dell'asse di simmetria ed equidistanti da esso. Ciò implica che le autofunzioni devono avere o lo stesso valore o valori opposti in questi due punti. Di conseguenza, le ψ devono essere autofunzioni dell'operatore di riflessione e, quindi, devono essere *pari* o *dispari*. Tutto ciò è di rilevante importanza nella ricerca delle autofunzioni del sistema: per le funzioni pari deve valere: $\psi(x) = \psi(-x)$ e per le dispari deve valere: $\psi(-x) = -\psi(x)$, il che porta alla condizione $\psi(0) = 0$.



Sono rappresentate due buche, centrate in $\pm b$, di larghezza a ; V_0 , invece, rappresenta, al variare di R , la repulsione nucleo - nucleo.

In realtà, le condizioni per trovare le autofunzioni sono (a prescindere dal fatto che queste siano pari o dispari):

- che queste si annullino in $x = -b - \frac{a}{2}$ e in $x = b + \frac{a}{2}$;
- che siano continue e derivabili in $x = -b + \frac{a}{2}$ e in $x = b - \frac{a}{2}$.

Nelle buche, dove $V = 0$, si ha:

$$\psi(x) = A \operatorname{sen}\left[k\left(b + \frac{a}{2} - x\right)\right] \quad x \in \left(b - \frac{a}{2}, b + \frac{a}{2}\right) \quad (3.13)$$

$$\psi(x) = B \operatorname{sen}\left[k\left(b - \frac{a}{2} - x\right)\right] \quad x \in \left(-b - \frac{a}{2}, -b + \frac{a}{2}\right) \quad (3.14)$$

Ora subentra la parità delle funzioni:

per autofunzioni pari ψ^s vale $A^s = B^s$, mentre, per autofunzioni dispari ψ^a vale $A^a = -B^a$.

Nell'intervallo centrale, invece, si ha:

$$\psi^{s,a}(x) = C_{s,a}^+ e^{f(E,V_0)x} + C_{s,a}^- e^{-f(E,V_0)x},$$

dove $f(E, V_0) = f_{s,a} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(V_0 - E_{s,a})}$. Utilizzando ancora le proprietà di simmetria, si può dire che, per ψ^s , deve valere $C_+ = C_-$ e, per ψ^a deve valere $C_+ = -C_-$. Per cui:

$$\begin{cases} \psi^s = C_s \cosh(f_s x) \\ \psi^a = C_a \sinh(f_a x) \end{cases} \quad x \in \left(-b + \frac{a}{2}, b - \frac{a}{2}\right) \quad (3.15)$$

Ora si devono imporre le condizioni di raccordo agli estremi e, utilizzando la simmetria del sistema rispetto alla riflessione, questo calcolo si può effettuare anche rispetto ad una sola buca, per poi utilizzare le varie condizioni sulle costanti di normalizzazione. Ad esempio, per la funzione pari:

$$\begin{cases} A_s \sin(k_s a) = C_s \cosh[f_s(b - \frac{a}{2})] \\ -A_s k_s \cos(k_s a) = C_s f_s \sinh[f_s(b - \frac{a}{2})] \end{cases} \quad (3.16)$$

Dividendo tra loro le due equazioni:

$$\tan(k_s a) = -\frac{k_s}{f_s} \coth\left[f_s\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \quad (3.17)$$

Per la funzione dispari, invece, analogamente:

$$\tan(k_a a) = -\frac{k_a}{f_a} \tanh\left[f_a\left(b - \frac{a}{2}\right)\right] \quad (3.18)$$

Da queste equazioni si ottiene un certo numero di radici $k_{s_1}, \dots, k_{a_1}, \dots$ da cui si ricavano gli autovalori dell'energia dell'elettrone:

$$E_n^{s,a} = \frac{\hbar^2 k_{s,a_n}^2}{2m}$$

Essendo, inoltre, il problema unidimensionale, si ha che gli stati non sono degeneri; di conseguenza: $E_n^s \neq E_n^a$ (in particolare, $E_n^s < E_n^a$).

Si immagini, ora che il sistema sia descritto, al tempo $t = 0s$ dalla seguente funzione d'onda:

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1^s\rangle + |\psi_1^a\rangle)$$

Per l'evoluzione temporale:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\frac{E_1^s t}{\hbar}} |\psi_1^s\rangle + e^{-i\frac{E_1^a t}{\hbar}} |\psi_1^a\rangle)$$

Mettendo in evidenza la quantità: $e^{-i\frac{E_1^s + E_1^a}{2\hbar} t}$ e chiamando ω la pulsazione di Bohr del sistema: $\omega = \frac{E_1^a - E_1^s}{\hbar}$, si ha:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\frac{E_1^s + E_1^a}{2\hbar} t} (e^{i\frac{\omega}{2} t} |\psi_1^s\rangle + e^{-i\frac{\omega}{2} t} |\psi_1^a\rangle) \quad (3.19)$$

Al tempo $t = 0$ l'elettrone si trovava nella buca di destra; ma, al tempo $t = \frac{\pi}{\omega}$ si è spostato in quella di sinistra per **effetto tunnel**. Di conseguenza il periodo dell'orbita dell'elettrone è: $T = \frac{2\pi}{\omega}$ e, quindi, la **frequenza di inversione** è:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad (3.20)$$

Di conseguenza, alla base del legame covalente in H_2^+ c'è la riflessione dell'elettrone, che rappresenta, fenomenologicamente, un effetto tunnel. Il concetto, poi si generalizza a molecole più composte⁶ e si può dire che, in queste, il legame covalente è dato dalla riflessione dell'intera molecola (a distanze internucleari R^7 di equilibrio tra i vari nuclei).

3.2.2 Simmetrie delle molecole biatomiche

L'Hamiltoniana di una molecola biatomica è:

$$\hat{H}\phi_q = [\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}]\phi_q = E(R)\phi_q, \quad (3.21)$$

dove:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

è l'energia cinetica dei due nuclei (μ è la massa ridotta dei nuclei A e B). Questo termine viene trascurato nell'**approssimazione di Born-Oppenheimer** secondo cui il moto dei nuclei è così lento che si può trattare separatamente da quello degli elettroni⁸. Anzi, quest'ultimo viene trattato come una *perturbazione adiabatica* sul moto dei nuclei, ovvero il moto degli elettroni influenza il moto dei nuclei;

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

è l'energia cinetica del sistema di N elettroni della molecola (m è la massa dell'elettrone);

$$\hat{V} = \hat{V}(R, r_1, \dots, r_n) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{iA}} - \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{iB}} \right) + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}$$

è il potenziale totale di tutto il sistema, che contiene le attrazioni elettroni - nuclei e le repulsioni nucleo - nucleo ed elettrone - elettrone. L'Hamiltoniana $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}$ è anche detta **Hamiltoniana elettronica**.⁹

A causa della loro geometria, le molecole biatomiche godono di simmetrie particolari, rispetto alle altre molecole.

Si immagini di avere una molecola biatomica qualsiasi e di scegliere un sistema di riferimento dove l'asse internucleare sia parallela a $z \implies \mathbf{R} = R\hat{k}$. In questo modo si sceglie una direzione privilegiata per il momento angolare; infatti, analogamente a quanto accade nell'atomo idrogenoide, l'Hamiltoniana è invariante per rotazioni attorno all'asse z , ovvero: $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$. Ciò, però non è vero per x e y , ovvero: $[\hat{H}, \hat{L}^2] \neq 0$. Esiste, dunque, una base di autofunzioni che diagonalizza sia \hat{H} che \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z\phi_\Lambda = \pm\Lambda\hbar\phi_\Lambda, \quad (3.22)$$

dove $\Lambda = |M_L|$ è il modulo del numero quantico $M_L \in N$, associato all'autostato della proiezione del momento angolare sull'asse internucleare.

⁶In questi casi, le coppie condivise devono essere di elettroni con spin antiparalleli, altrimenti non è possibile la realizzazione di uno stato legato, in accordo col Principio di Esclusione di Pauli.

⁷La distanza di equilibrio R si ottiene, in generale, tramite l'applicazione di Principi Variazionali, in quanto R deve rappresentare un punto di minimo per il potenziale coulombiano $V(r)$.

⁸In realtà l'energia cinetica del moto dei nuclei è data anche da un contributo rotazionale e uno vibrazionale; si può mostrare, tuttavia, che quando $M \rightarrow +\infty$ il rapporto $\frac{m}{M}$ tende a zero, insieme ai contributi sopracitati.

⁹Da notare che nella formula (3.21), l'autovalore dell'energia è funzione di R , così come lo è ϕ_q .

Un'altra simmetria di cui gode la molecola biatomica è sulla riflessione rispetto tutti gli infiniti piani contenenti z . Ad esempio, sia \hat{A}_y l'operatore di riflessione rispetto al piano xz , tale che: $y_i \rightarrow -y_i$, con $i = 1, \dots, N$; per quanto detto, $[\hat{H}, \hat{A}_y] = 0$. Dato che la componente z del momento angolare si definisce come:

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

allora $\hat{A}_y \hat{L}_z = -\hat{L}_z \hat{A}_y$, ovvero i due operatori anticommutano:

$$\{\hat{L}_z, \hat{A}_y\} = 0. \quad (3.23)$$

Ciò vuol dire che, quando $\hat{L}_z \neq 0$ ($\Lambda \neq 0$), l'azione di \hat{A}_y su un autostato di \hat{L}_z , relativo all'autovalore $\Lambda\hbar$, dà un altro autostato di \hat{L}_z , relativo all'autovalore $-\Lambda\hbar$. Infine, entrambi gli autostati di \hat{L}_z hanno la stessa energia, in quanto:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{H}, \hat{A}_y] = 0;$$

Di conseguenza, gli autostati di \hat{L}_z , con $\Lambda \neq 0$, sono doppiamente degeneri¹⁰. Sono particolari gli stati con $\Lambda = 0$, dove non c'è degenerazione e si possono costruire autostati simultanei di \hat{H} , \hat{L}_z e \hat{A}_y . Questi stati, chiamati stati Σ si dividono in quelli relativi all'autovalore $+1$ della riflessione, che si trasformano identicamente in loro stessi (Σ^+) e in quelli relativi all'autovalore della riflessione -1 , che si trasformano in $-\Sigma$ (Σ^-).

Andando ancora più nel dettaglio, se la molecola è anche omonucleare, come H_2^+ descritta nella sezione precedente, in cui c'è un centro di simmetria nel punto medio della distanza internucleare, \hat{H} è invariante sotto riflessione di tutti gli elettroni: $\mathbf{r}_i \rightarrow -\mathbf{r}_i$. In questo caso, quindi, si prende in esame l'operatore di parità \hat{P} , come si è visto, commuta con \hat{L}_z . Per questo si possono classificare gli stati elettronici in base al valore di Λ e all'autovalore di \hat{P} . Le funzioni d'onda elettroniche, infatti, si dividono in pari (*gerade*) e dispari (*ungerade*).

3.3 Proprietà rotazionali e vibrazionali

Come già anticipato, nella descrizione delle molecole biatomiche, che fa da punto di partenza per quella di molecole più complesse, si utilizza l'Approssimazione di Born - Oppenheimer e si tiene conto soltanto del moto degli elettroni, trascurando quello dei nuclei. Per correggere questa assunzione, note le funzioni d'onda elettroniche ϕ_q , si introducono delle funzioni d'onda totali:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_q F_q(\mathbf{R}) \phi_q(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3.24)$$

per cui vale:

$$[\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}] \psi = E \psi, \quad (3.25)$$

dove l'energia E è l'energia totale del sistema.

¹⁰Alternativamente, si può dire che gli stati relativi agli autovalori $\pm\Lambda\hbar$ hanno la stessa energia.

Le funzioni F_q sono funzioni d'onda che rappresentano il moto dei nuclei quando il sistema è nello stato n . Il moto dei nuclei è molto lento ed è, quindi, considerato a n fissato; per il *Teorema adiabatico*¹¹, infatti, questo moto non può indurre transizioni dallo stato q allo stato q' , ovvero non può indurre variazioni di E_q .

Proiettando la (3.25) sullo stato elettronico ϕ_s , utilizzando l'equazione d'onda elettronica ($(\hat{T}_e + \hat{V} - E_q)\phi_q = 0$) e la condizione di ortonormalità ($\langle \phi_s | \phi_q \rangle = \delta_{sq}$), si ottengono le **equazioni d'onda nucleari**:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right] F_s(\mathbf{R}) = 0. \quad (3.26)$$

Da notare che le energie del moto degli elettroni fanno da potenziale per il moto dei nuclei, in accordo a quanto detto nella sezione 3.2.2.

Siano $\hat{\mathbf{L}}$ e $\hat{\mathbf{N}}$ i momenti angolari totali degli elettroni e dei nuclei. Trascurando lo spin (accoppiamento spin - orbita debole), allora $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{N}}$ è il momento angolare totale del sistema. Se \mathbf{P} è la quantità di moto relativa tra i due nuclei, allora:

$$\mathbf{N} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} \implies \mathbf{N} \cdot \mathbf{R} = 0,$$

ovvero, in termini di operatori, se $R \parallel z$:

$$\hat{N}_z = 0 \implies \hat{J}_z = \hat{L}_z,$$

dove le proprietà di \hat{L}_z sono illustrate nella sezione 3.2.2. Di conseguenza, \hat{J}^2 e \hat{J}_z sono costanti del moto e le autofunzioni della molecola si possono etichettare con il ket $|sjm\Lambda v\rangle$. s indica lo stato elettronico, j l'autovalore di \hat{J}^2 e m quello di \hat{J}_z (la derivazione del numero quantico v verrà spiegata nel seguito). Analogamente a quanto accade per gli atomi, l'autofunzione della (3.26) si può scrivere come prodotto di una funzione dipendente dal raggio e di una dipendente dagli angoli:

$$F_s(\mathbf{R}) = \frac{1}{R} F_{jv}^s(R) Y_{jm}(\vartheta, \varphi). \quad (3.27)$$

Nell'equazione precedente, le funzioni F_{jv}^s sono le funzioni radiali ridotte di un sistema unidimensionale e le Y_{jm} sono le armoniche sferiche, che diagonalizzano simultaneamente \hat{H} , \hat{J}^2 e \hat{J}_z . Infatti si ottiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R^2} + E_s(R) \right] F_{jv}^s(R) = E_{sjv} F_{jv}^s(R). \quad (3.28)$$

L'andamento di E_s in funzione di R presenta un minimo negativo in R_0 (distanza internucleare di equilibrio) e, quindi, per R vicini a R_0 c'è la possibilità di avere stati legati. Di conseguenza si può espandere E_s intorno a R_0 fino al secondo ordine, ricavando l'equazione di un moto armonico centrato in a R_0 :

$$E_s(R) = E_s(R_0) + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2.$$

¹¹Il teorema asserisce che, se l'Hamiltoniana varia molto lentamente nel tempo, allora un sistema che al tempo $t = 0$ si trova nello stato n , a qualsiasi tempo $t > 0$ si troverà sempre nello stato n . Adiabatico, in questo contesto significa, infatti, lento rispetto alla scala temporale tipica del sistema. Cruciale per la validità del teorema è la presenza di un divario energetico: l' n -esimo livello deve essere separato energeticamente da quelli contigui. Pertanto, se il cambiamento è lento (infinitesimo), in un tempo piccolo l'autofunzione non riuscirà mai a fare un salto abbastanza grande da colmare il divario e ricadrà sempre nel suo livello energetico.

Anche il contributo rotazionale si può approssimare al suo valore in R_0 :

$$E_r(R) \approx E_r(R_0) = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R_0^2}.$$

Di conseguenza, la (3.28) diventa:

$$\left\{ [E_s(R_0)] + \left[\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R_0^2} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k(R - R_0)^2 \right] - E_{sjv} \right\} F_{jn}^s(R) = 0 \quad (3.29)$$

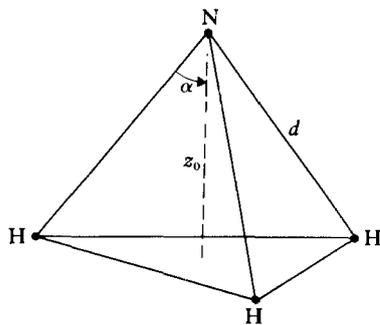
Quindi, E_{sjv} è data da un contributo elettronico E_s , da un contributo rotazionale E_r e da un vibrazionale E_v . In quest'ultimo si riconosce facilmente l'equazione di un moto armonico; di conseguenza:

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

da cui l'introduzione del numero quantico v .

3.3.1 Molecola di ammoniaca

Un classico esempio di simmetrie delle molecole è dato dall'ammoniaca NH_3 . Geometricamente, questa è una piramide dove il vertice è dato dall'atomo di azoto N e la base è data da un triangolo equilatero di vertici i tre atomi di idrogeno.

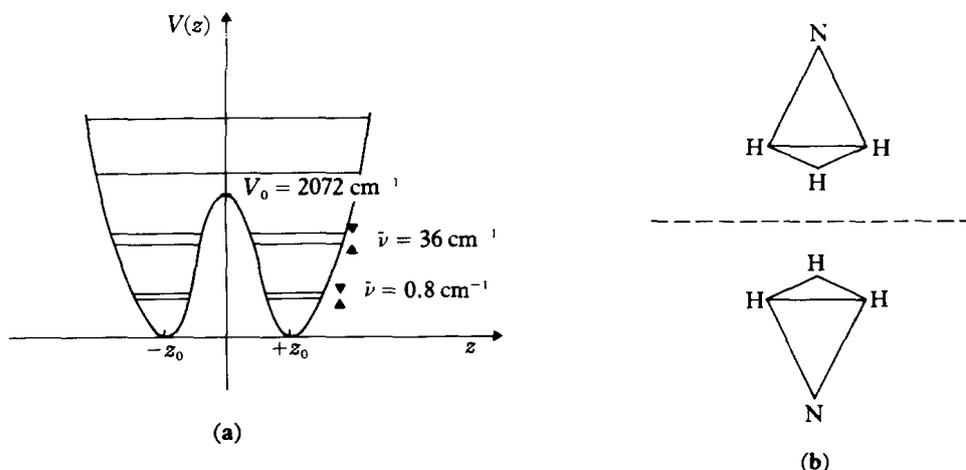


z_0 è la distanza di equilibrio tra l'atomo di azoto e il piano dei tre atomi di idrogeno, d è la lunghezza degli spigoli della piramide e α è l'angolo tra uno di questi spigoli e z_0 .

La molecola ha vari gradi di libertà, sia rotazionali che vibrazionali, ma verrà analizzato un particolare moto di vibrazione associato alla sua inversione. Questo moto vibrazionale si svolge lungo z e una facile visualizzazione sarebbe quella di un ombrello che si apre e si richiude. Di conseguenza, si parla di una vibrazione in cui α oscilla intorno all'equilibrio.

Trascurando tutti gli altri gradi di libertà, si può dire che il potenziale è $V(z)$. Data la simmetria del sistema, rispetto al piano $z = 0$, la funzione $V(z)$ deve essere pari. Una rappresentazione del suo andamento è data dalla figura nella pagina seguente (a). I due minimi di $V(z)$ corrispondono alle configurazioni simmetriche della molecola, in cui l'atomo di azoto si trova al di sopra o al di sotto del piano degli atomi di idrogeno ($z = \pm z_0$). Queste due configurazioni verranno chiamate ψ^u e ψ^d rispettivamente e sono rappresentate nella prossima pagina (b).

Dalla figura (a) si nota che $V(z)$ rappresenta una barriera alta V_0 in $z = 0$, a causa della repulsione tra l'azoto e i tre protoni. Si vede anche che per piccole energie vibrazionali, l'inversione della molecola può avvenire solo per effetto tunnel; infatti, se la molecola si approssima ad una biatomica data da un atomo d'azoto e una carica $3e$ a distanza z_0 da quest'ultimo, le si può applicare quanto detto sopra sul moto vibrazionale.



Infatti si avrà:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + \frac{1}{2}k(z - z_0)^2\psi(z) = E_v\psi(z).^{12}$$

Per chiarire la questione sull'effetto tunnel per basse energie vibrazionali: gli stati con $v = 0$ e $v = 1$ sono troppo deboli per superare la barriera $\implies E_0, E_1 < V_0$. Per quanto riguarda autovalori e autofunzioni: non vi è degenerazione in nessuno stato, in quanto i livelli energetici si possono raccogliere in **doppietti** E_n^s e E_n^a , relativi alle coppie di autofunzioni ψ_n^s e ψ_n^a . Nel modello semplificato in analisi, la separazione tra i livelli energetici di ogni doppietto dipende dalla natura della barriera di potenziale e dallo stato vibrazionale della molecola.

Il discorso sulle autofunzioni, invece, è più delicato; infatti, gli stati ψ^u e ψ^d , rappresentano soltanto le configurazioni *up* e *down* (i loro moduli quadri sarebbero le probabilità che l'atomo di azoto si trovi, rispettivamente, al di sopra o al di sotto del piano degli atomi di idrogeno). Dato che, però, le due buche di potenziale sono connesse ($V_0 < +\infty$), le due funzioni ψ^u e ψ^d non sono autofunzioni dell'Hamiltoniana, né sono ortogonali tra loro. Infatti, le autofunzioni devono essere pari o dispari sotto l'inversione $z \rightarrow -z$. In termini di ψ^u e ψ^d , queste sono (ad esempio per lo stato $v = 0$):

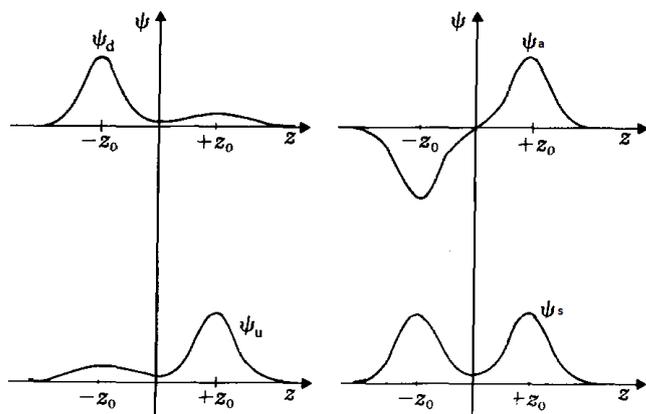
$$\psi^s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi^u + \psi^d) \quad (3.30)$$

$$\psi^a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi^u - \psi^d) \quad (3.31)$$

L'andamento di ψ^u , ψ^d e ψ^s , ψ^a è mostrato nella pagina seguente.

Lo stato pari (simmetrico) ψ^s corrisponde al livello più basso del doppietto dello stato fondamentale E^s , mentre, quello dispari corrisponde al livello più alto E^a .

¹² μ è la massa ridotta: $\mu = \frac{3M_N m_p}{M_N + 3m_p}$



Gli andamenti delle funzioni d'onda ψ^d e ψ^u (prima colonna) e delle autofunzioni ψ^a e ψ^s (seconda colonna). Tutti i grafici si riferiscono allo stato vibrazionale fondamentale ($v = 0$).

Si sarà già notata l'analogia con il problema della doppia buca della sezione 3.2.1; seguendo lo stesso ragionamento, si ricava l'evoluzione temporale del sistema, considerato un sistema a due livelli:

$$\psi(z, t) = A\psi^s(z)e^{-\frac{iE^s}{\hbar}t} + B\psi^a(z)e^{-\frac{iE^a}{\hbar}t} \quad (3.32)$$

da cui si evince (ponendo $A = B = \frac{1}{\sqrt{2}}$) che $\psi(z, 0) = \psi^u(z)$. Utilizzando questa condizione sulle costanti di normalizzazione e scrivendo E^a come $E^s + \Delta E$ ¹³ si ottiene:

$$\begin{aligned} \psi(z, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi^s(z)e^{-\frac{iE^s}{\hbar}t} + \psi^a(z)e^{-\frac{iE^s}{\hbar}t}e^{-\frac{i\Delta E}{\hbar}t}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi^s(z) + \psi^a(z)e^{-2\pi i\nu t}]e^{-\frac{iE^s}{\hbar}t} \end{aligned} \quad (3.33)$$

dove $\Delta E = h\nu$. Al tempo $t = \frac{1}{2\nu}$:

$$\psi\left(z, \frac{1}{2\nu}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi^s(z) - \psi^a(z)]e^{-\frac{iE^s}{\hbar}t} = \psi^d e^{-\frac{iE^s}{\hbar}t}.$$

Di conseguenza:

$$\left|\psi\left(z, \frac{1}{2\nu}\right)\right|^2 = |\psi^d(z)|^2,$$

ovvero, partendo dal sistema nella configurazione ψ^u al tempo $t = 0$, se si aspetta un tempo $t = \frac{1}{2\nu}$, è molto probabile che l'azoto si trovi al di sotto del piano degli atomi di idrogeno, ovvero nella configurazione ψ^d . Questa peculiarità della molecola di ammoniaca

¹³ ΔE rappresenta lo splitting del doppietto energetico.

Capitolo 4

Solidi e cristalli

In quest'ultimo capitolo verrà presentato un caso (tipico dello stato solido), in cui una simmetria continua, sotto determinate condizioni, diventa una simmetria discreta. Per fare ciò, *in primis* verranno descritte le strutture dei solidi e, di conseguenza, le considerazioni geometriche adatte al tipo di simmetria in questione.

4.1 Reticolo cristallino

Quando un sistema si trova allo stato solido, gli atomi e le molecole che lo compongono devono essere considerati interagenti (al contrario, nei gas si possono considerare anche come isolati). Ciò è dovuto al fatto che le distanze tra le molecole sono proporzionali alle dimensioni di quest'ultime, ovvero al fatto che le forze *intermolecolari* sono dello stesso ordine di grandezza di quelle *intramolecolari*. Di conseguenza, ogni molecola viene influenzata dalle molecole vicine. Esistono due tipi di solidi: quelli i cui atomi si organizzano, lungo tutto il solido, in disposizioni regolari, ovvero un modello periodico, e quelli per i quali questa proprietà vale solo localmente. Nella seguente discussione verranno studiati i sistemi del primo tipo, detti **solidi cristallini** e la chiave del discorso sarà proprio la natura periodica della loro struttura.

Per questo tipo di solidi, viene detta **cella elementare** la struttura base, la cui ripetizione periodica dà tutta la disposizione geometrica degli atomi in gioco, ovvero dà il cosiddetto **reticolo di Bravais**. Ora, la natura del reticolo è di fondamentale importanza, in quanto i punti che ricoprono un ruolo determinante nella descrizione del solido sono solo quelli su cui si localizzano gli atomi e gli ioni, detti **siti reticolari**. Di conseguenza, ogni sito si può raggiungere, partendo da un altro sito, con un vettore **R** di **traslazione discreta**:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3 \quad (4.1)$$

dove i vettori \mathbf{t}_i sono detti vettori di traslazione primitivi. I siti reticolari coincidono, a seconda del tipo di cella elementare, con punti particolari di quest'ultima, ad esempio coi vertici, col centro della cella, ecc. Di conseguenza, applicando **R** si passa da una cella all'altra.

Volendo essere precisi, tuttavia, ogni cristallo si definisce tramite la posizione degli atomi o degli ioni; infatti, il vettore R va applicato ai siti di legame (per poter identificare la posizione di una particella del reticolo, bisogna partire dalla posizione di un'altra particella e proseguire per traslazioni discrete, utilizzando la (4.1)). Di conseguenza, in un reticolo di N atomi:

$$\begin{cases} \mathbf{R}^1 = \mathbf{d}_1 + n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3 \\ \dots \\ \mathbf{R}^N = \mathbf{d}_N + n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3 \end{cases} \quad (4.2)$$

dove \mathbf{d}_i ($i = 1, \dots, n$) è la posizione dell' i -esimo atomo nella cella elementare di partenza.

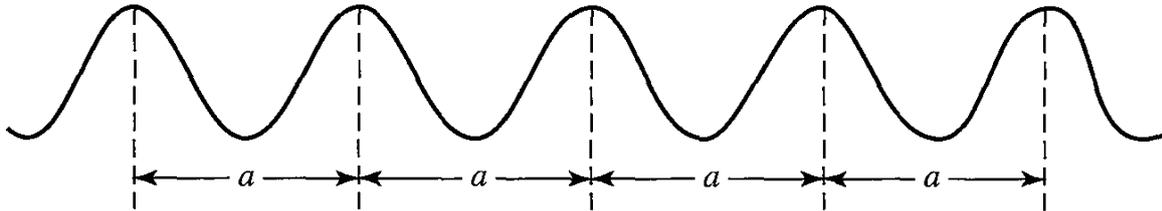
4.2 Traslazione del reticolo come simmetria discreta

Si consideri un reticolo di Bravais unidimensionale¹:

se si vuole descrivere il moto di un elettrone nel reticolo, ogni atomo rappresenta, per esso, una buca di potenziale. Supponendo che la distanza tra ogni atomo contiguo sia a , si ha un potenziale periodico

$$V(x \pm a) = V(x).$$

L'andamento del potenziale è mostrato nella seguente figura:



Se \hat{T}_l è una traslazione unidimensionale di una distanza l qualsiasi, l'Hamiltoniana del sistema, in genere, non è invariante sotto questa traslazione. Tuttavia, quando l coincide con a , vale:

$$\hat{T}_a V(x) \hat{T}_a^\dagger = V(x \pm a) = V(x) \quad (4.3)$$

Dato che, come visto per la particella libera, il termine cinetico dell'Hamiltoniana è invariante sotto traslazioni, allora si può dire che, nel caso in cui sia valida la (4.3), l'Hamiltoniana di tutto il sistema è invariante sotto traslazioni discrete:

$$\hat{T}_a \hat{H} \hat{T}_a^\dagger = \hat{H}$$

ovvero, dato che \hat{T}_a è unitario:

$$[\hat{H}, \hat{T}_a] = 0. \quad (4.4)$$

Di conseguenza esiste una base di autofunzioni che diagonalizzano simultaneamente \hat{H} e \hat{T}_a ; inoltre, dato che \hat{T}_a non è hermitiano, ci si aspetta che i suoi autovalori siano dei numeri complessi (in generale).

¹È stato scelto il caso unidimensionale per una questione di praticità, anche se, nella realtà è l'approssimazione meno favorita, in quanto le interazioni tra gli atomi sono molto limitate (ogni atomo interagisce, al massimo, con i due atomi immediatamente adiacenti).

Si immagina che l'elettrone si trovi nell' n -esimo sito (ad esempio nello stato fondamentale)²; esso sarà descritto da un autostato dell'energia $|n\rangle$, per cui varrà:

$$\hat{H} |n\rangle = E_0 |n\rangle .$$

Il problema del ket $|n\rangle$ è che esso identifica l' n -esimo sito; di conseguenza non è autostato di \hat{T}_a , in quanto vale:

$$\hat{T}_a |n\rangle = |n+1\rangle .$$

A causa dell'effetto tunnel, l'autofunzione $\psi_n(x') \equiv \langle x'|n\rangle$ ha due code che si estendono al di là del sito n -esimo (significativamente solo nei siti vicini). Inoltre, a causa della simmetria di cui gode il sistema ($\langle n|\hat{H}|n\rangle = E_0 \quad \forall |n\rangle$), \hat{H} non è propriamente diagonale nella base $\{|n\rangle\}$ a causa del collegamento tra le buche. A questo punto si utilizza l'**approssimazione tight-binding**, secondo cui:

$$\langle n'|\hat{H}|n\rangle \neq 0 \quad \text{solo se } n' \in \{n-1, n, n+1\} , \quad (4.5)$$

ovvero gli unici termini fuori diagonale non trascurabili sono quelli del tipo $H_{n,n\pm 1}$.

Sia $\langle n \pm 1|\hat{H}|n\rangle = -\Delta$, dove Δ non dipende da n a causa della simmetria; vale:

$$\hat{H} |n\rangle = E_0 |n\rangle - \Delta |n-1\rangle - \Delta |n+1\rangle ,$$

dove si è utilizzato il fatto che $|n\rangle$, $|n+1\rangle$ e $|n-1\rangle$ sono ortogonali. Da questa relazione si evince che $|n\rangle$ non è più un autostato dell'energia.

Si consideri la seguente combinazione lineare:

$$|\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\theta} |n\rangle ; \quad (4.6)$$

sicuramente $|\theta\rangle$ è autostato di \hat{T}_a , in quanto:

$$\hat{T}_a |\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\theta} |n+1\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{i(n-1)\theta} |n\rangle = e^{-i\theta} |\theta\rangle$$

Resta solo da vedere se $|\theta\rangle$ è anche un autostato dell'energia. Ciò si vede applicando \hat{H} :

$$\begin{aligned} \hat{H} |\theta\rangle &= \hat{H} \sum e^{in\theta} |n\rangle = E_0 \sum e^{in\theta} |n\rangle - \Delta \sum e^{in\theta} |n+1\rangle - \Delta \sum e^{in\theta} |n-1\rangle \\ &= E_0 \sum e^{in\theta} |n\rangle - \Delta \sum (e^{in\theta-i\theta} + e^{in\theta+i\theta}) |n\rangle \\ &= (E_0 - 2\Delta \cos\theta) \sum e^{in\theta} |n\rangle . \end{aligned} \quad (4.7)$$

L'autovalore dell'energia dipende dal parametro continuo θ di conseguenza si parla di spettro continuo dell'energia, nell'intervallo $[E_0 - 2\Delta, E_0 + 2\Delta]^3$.

²Si sceglie lo stato fondamentale perché sicuramente, in questa condizione, l'elettrone è localizzato nell' n -esima buca e può transire in quelle adiacenti solo per effetto tunnel.

³Si noti che all'aumentare del parametro Δ , che da un ordine di grandezza del contributo dei siti immediatamente vicini all' n -esima, i livelli energetici diventano sempre più densi e, di conseguenza, si comincia a creare un intervallo di energie concesse, detto **banda energetica**.

Per quanto riguarda il significato fisico di $|\theta\rangle$, si studia la funzione d'onda $\langle x'|\theta\rangle$. Prendendo in considerazione l'autostato della traslazione $\hat{T}_a|\theta\rangle$ si ottiene, facendo agire \hat{T}_a su $\langle x'|$:

$$\langle x'|\hat{T}_a|\theta\rangle = \langle x' - a|\theta\rangle ;$$

invece, facendo agire \hat{T}_a su $|\theta\rangle$:

$$\langle x'|\hat{T}_a|\theta\rangle = e^{-i\theta} \langle x'|\theta\rangle .$$

Di conseguenza:

$$\langle x' - a|\theta\rangle = e^{-i\theta} \langle x'|\theta\rangle . \quad (4.8)$$

Quest'equazione si risolve imponendo:

$$\langle x'|\theta\rangle = e^{ikx'} u_k(x') , \quad (4.9)$$

dove $k = \frac{\theta}{a}$ e u_k è una funzione di periodo a .

La (4.9) rappresenta il **Teorema di Bloch**:

l'autofunzione $\psi(\theta, x)$ si può scrivere come sovrapposizione di onde piane, al variare di k ; ovvero, a causa della simmetria discreta, k è un buon numero quantico per etichettare queste autofunzioni, che si scriveranno come delle $\psi_k(x)$.

Capitolo 5

Conclusioni

Come si è visto nei capitoli precedenti, le simmetrie di cui gode un sistema fisico o, alternativamente, le quantità e le proprietà che si conservano rappresentano "scorciatoie" incredibilmente efficaci.

Le simmetrie continue sono più utili per definire le quantità del sistema che si conservano (ad esempio l'impulso per le simmetrie di traslazione e il momento angolare per quelle di rotazione) e, di conseguenza, sono uno strumento indispensabile per conoscere il moto di una particella in un sistema quantistico. Un esempio di questi utilizzi si è visto con la particella libera (traslazioni) e gli atomi (rotazioni).

Le simmetrie discrete, d'altro canto, non rappresentano la conservazione di grandezze, se le si intende dal punto di vista classico; esse rappresentano, infatti, più la conservazione (e, di conseguenza, la validità) di alcune proprietà di un sistema quantistico. Le simmetrie discrete, infatti, come si è visto, sono utilissime per la descrizione del sistema, in quanto danno la possibilità di sfruttare rappresentazioni matriciali molto semplici per le varie osservabili in gioco. Inoltre possono essere utilizzate *a priori* per prevedere le caratteristiche dello spettro dell'Hamiltoniana del sistema oppure *a posteriori* per risolvere eventuali degenerazioni dei livelli energetici dello stesso¹.

5.1 Rottura della simmetria

Nelle conclusioni della Tesi, come ultimo aspetto delle simmetrie, verrà brevemente illustrato cosa accade quando queste ultime non sono valide e, relativamente ai casi illustrati nei capitoli precedenti, in quali condizioni ciò può accadere. Il fenomeno è chiamato **rottura della simmetria** e si classifica in due tipi di rotture:

- **rottura esplicita:** è dovuta alla presenza di termini asimmetrici nell'Hamiltoniana, che le fanno perdere le sue proprietà di invarianza. Molto spesso questi termini sono "piccoli" rispetto alla parte simmetrica di \hat{H} e vengono trattati perturbativamente.

¹In realtà questi due utilizzi delle simmetrie discrete vanno bene anche per operatori diversi da \hat{H} .

Un esempio è dato dall'*effetto Zeeman* che si ha quando un campo magnetico esterno perturba l'Hamiltoniana di un atomo. Il risultato di questa rottura è la rimozione della simmetria dovuta a \hat{L}_z e, di conseguenza, lo splitting dei livelli energetici dell'atomo e, quindi la rimozione parziale delle degenerazioni del sistema (infatti i livelli energetici dipenderanno anche dal numero quantico m_l);

- **rottura spontanea:** non è dovuta alla presenza di termini asimmetrici, in quanto l'Hamiltoniana che può subire la rottura spontanea è sempre perfettamente simmetrica. Essa si presenta quando il generatore della simmetria non lascia inalterato lo stato fondamentale del sistema (dunque quando questo è degenere). Nei casi studiati, la possibilità di avere una rottura spontanea di simmetria riguardava sempre la presenza di barriere di potenziale (caso della doppia buca per il legame covalente e per la molecola di ammoniaca e caso dei siti di legame nei cristalli). In tutti questi casi, la barriera di potenziale poteva essere arbitrariamente alta, ma sempre finita, di conseguenza le varie buche erano sempre collegate, in quanto la particella poteva transire dall'una all'altra tramite effetto tunnel. Se, però, per barriere molto alte, fosse stata utilizzata l'approssimazione di buca infinita, la probabilità di transizione per effetto tunnel sarebbe stata pari a zero. Di conseguenza, utilizzando quest'approssimazione, le buche sarebbero isolate le une dalle altre; ciò comporta la comparsa di una degenerazione dei livelli energetici, che si sarebbe protratta anche per gli stati fondamentali e anche per i sistemi unidimensionali.

Tenendo presente il problema delle due buche infinite, centrate in $\pm b$ e di larghezza a (il tutto è generalizzabile al caso di $N > 2$ buche):

I livelli energetici concessi in ognuna delle due buche sono:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2};$$

ciascun valore dell'energia è doppiamente degenere, infatti ogni E_n corrisponde alle seguenti due autofunzioni:

$$\psi_n = \begin{cases} \psi_n^1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen} \left[\frac{n\pi(b + \frac{a}{2} - x)}{a} \right] & x \in]b - \frac{a}{2}, b + \frac{a}{2}[\\ \psi_n^2 = \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen} \left[\frac{n\pi(b - \frac{a}{2} + x)}{a} \right] & x \in]-b - \frac{a}{2}, -b + \frac{a}{2}[\\ 0 & \text{altrove} \end{cases}$$

Di conseguenza, da un'Hamiltoniana simmetrica si ottiene una degenerazione che non rispetta la simmetria; da qui il fenomeno della rottura spontanea.

Questo fenomeno è ciò che accadrebbe anche con la molecola di ammoniaca se la doppia buca fosse infinita; infatti se così fosse, si avrebbero due possibili configurazioni (degli adeguati stati *up* e *down*), non connessi tra di loro (la probabilità che la molecola si inverta è nulla). In poche parole è come se esistessero due distinte forme della molecola di ammoniaca in natura.

Bibliografia

- [1] A. Romano, "*Introduzione alla Meccanica Classica*", Maggioli Editori, 2019.
- [2] A. Messiah, "*Quantum Mechanics: Volume II*", Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1962.
- [3] Sakurai, J. J. Napolitano, "*Modern Quantum Mechanics*", Pearson, 2014.
- [4] R. Eisberg, R. Resnick, "*Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*", 1985.
- [5] B. H. Bransden, C. J. Joachain, "*Physics of atoms and molecules*", Pearson Education India, 2003.