



below

IL COMPORTAMENTO DELLA MATERIA

Leonardo Rubino

Abstract: Il comportamento della materia.

Introduzione.

Come l'uomo ha imparato a conoscere la materia.

Leggi ed intuizioni di base dei pionieri della chimica e della fisica.

L'Equazione di Stato dei Gas Perfetti.

Ancora sui metodi per la determinazione del peso molecolare.

La Tavola Periodica degli Elementi (di Mendeleev).

La struttura dell'atomo e la scoperta dei nuclei atomici.

Legami chimici.

APPENDICI

Appendice 1: Interpretazione microscopica delle grandezze termodinamiche.

Appendice 2: Il modello atomico di Bohr.

Appendice 3: Legami tra le varie funzioni d'onda.

Appendice 4: Legge di Distribuzione di Boltzmann.

Appendice 5: FISICA NUCLEARE.

Appendice 6: I Fermioni e l'energia.

Appendice 7: STATISTICA QUANTISTICA - LEGGE DI DISTRIBUZIONE DI FERMI-DIRAC:

Appendice 8: Orbitali atomici.

Introduzione.

Trascurerò, in questa sede, le ipotesi fatte, ad esempio, dagli antichi greci e anche da altri, sui quattro elementi (stoicheion-στοιχεῖον) costitutivi del cosmo, sull' "atomo" ecc, in quanto, seppur ricche di spiritualità, attingevano più dalla fantasia interpretativa che dall'osservazione scientifica dei fatti.

Il fuoco, ad esempio, se lo identifichiamo con le sue lingue (appunto) di fuoco, non è un elemento, ma è fatto di vari gas incandescenti, dunque luminosi. L'acqua è un composto di due gas, l'aria una miscela di gas e la terra, men che meno, non è un singolo elemento, almeno dal punto di vista prettamente chimico.

Nella personale opinione di chi scrive, è decisamente più interessante analizzare tutte le intuizioni e le scoperte fatte, con metodo scientifico, dai pionieri della chimica e della fisica negli ultimissimi secoli. Grazie alla formulazione delle loro leggi, si è riusciti, ad esempio, a valutare l'enorme numero di atomi o molecole in un dato volume palpabile di sostanza (Numero di Avogadro N_A), senza ovviamente ricorrere ad una conta diretta, a tutt'oggi impossibile, ed a valutare massa e dimensioni dei singoli atomi, delle singole molecole (massa della data sostanza diviso N_A e volume della data sostanza diviso N_A) e dei singoli nucleoni, nonostante, sempre a tutt'oggi, la "reale" e "propriamente detta" osservazione, al microscopio, di un atomo non sia né pienamente possibile, né tantomeno (quantisticamente) completamente concepibile.

Penso che quanto fatto da tali pionieri sia uno dei massimi esempi di come l'uso del metodo scientifico da parte di un intelletto umano, possa davvero portare a risultati e conoscenze che, per indagine osservativa oculare diretta, sarebbero stati impossibili da raggiungere. Ecco perché ho scelto di trattare, in questa sede, l'argomento, seppur in modo dichiaratamente rudimentale e con lo spirito di uno che scrive per capire ancora meglio e godere ancor più di quanto escogitato e scoperto da quelle menti umane, piuttosto che per insegnare qualcosa a qualcuno. Menti umane, quelle, meravigliose e, ovviamente, di livello superiore alla media.

E sottolineo ancora la potenza del metodo scientifico, evidentissima nelle scoperte che andrò a ricordare in queste pagine, metodo questo (quello appunto scientifico) che si potrebbe più semplicemente chiamare metodo dell'ovvietà e/o dell'onestà intellettuale e/o della semplicità/spontaneità di chi vuol vedere le cose per come si presentano, e non per come vorrebbe che fossero.

Tra me e me, ritengo che l'adozione del metodo scientifico già da subito dopo la caduta dell'Impero Romano, invece che una sporta di secoli dopo, ci avrebbe fatto risparmiare, come minimo, tutto il medioevo.

Come l'uomo ha imparato a conoscere la materia.

Leggi ed intuizioni di base dei pionieri della chimica e della fisica.

Legge di Lavoisier:

La somma delle masse delle sostanze reagenti è uguale alla somma delle masse delle sostanze che si formano in una reazione chimica.

Legge delle Proporzioni Definite, o di Proust (1799):

allorché gli elementi reagiscono tra di loro, ciò avviene in proporzioni ben definite e costanti, in modo che la composizione di un composto chimico è indipendente dal metodo di preparazione.

Esempio:

Ossido di carbonio CO: 57,15% (massa) di Ossigeno e 42,85% di Carbonio
Ossigeno/Carbonio: 1,334

poi:

Anidride carbonica CO₂: 72,73% di Ossigeno e 27,27% di Carbonio
Ossigeno/Carbonio: 2,667
da cui: $1,334/2,667=1/2$!!!!

Legge delle Proporzioni Multiple, o di Dalton (1803):

le masse di un dato elemento che, in diversi composti definiti, si combinano direttamente con la medesima massa di un altro elemento, stanno tra di loro in un rapporto che è espresso da numeri interi, generalmente piccoli.

Legge di Richter (1792):

quantità di elementi, le quali siano equivalenti chimicamente alla stessa quantità di un terzo, si equivalgono tra di loro.

Esempio:

- nell'acqua (H_2O), una parte in peso di idrogeno è combinata con otto di ossigeno
- nell'idruro di litio, 1 di idrogeno con 7 di litio
- nell'ossido di litio, 7 di litio con 8 di ossigeno

Legge di Gay-Lussac (1808) (o legge delle Proporzioni Semplici, in volume):

quando due sostanze allo stato gassoso reagiscono tra di loro, i numeri che misurano i volumi di esse che si combinano, stanno tra di loro in un rapporto razionale semplice. Se anche la sostanza formata è gassosa nelle condizioni di esperienza, il volume da essa occupato sta ai volumi di ciascuna delle sostanze reagenti in rapporti razionali semplici.

Esempio:

volumi di idrogeno ed ossigeno che si uniscono a formare acqua stanno nel rapporto 2 a 1.
ossido di carbonio-ossigeno: 2 a 1
idrogeno-azoto: 3 a 1

Legge di Avogadro: ($N_A = 6,022 \cdot 10^{26}$ molecole/chilomole)

volumi uguali di gas, nelle medesime condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole.

Evidentemente, essendo le dimensioni di nuclei ed elettroni insignificanti rispetto a quelle complessive degli atomi e delle molecole ed essendo in un gas (facilmente comprimibile) il volume una quantità variabile, la legge di Avogadro imparenta, a ragione, i gas tra loro.

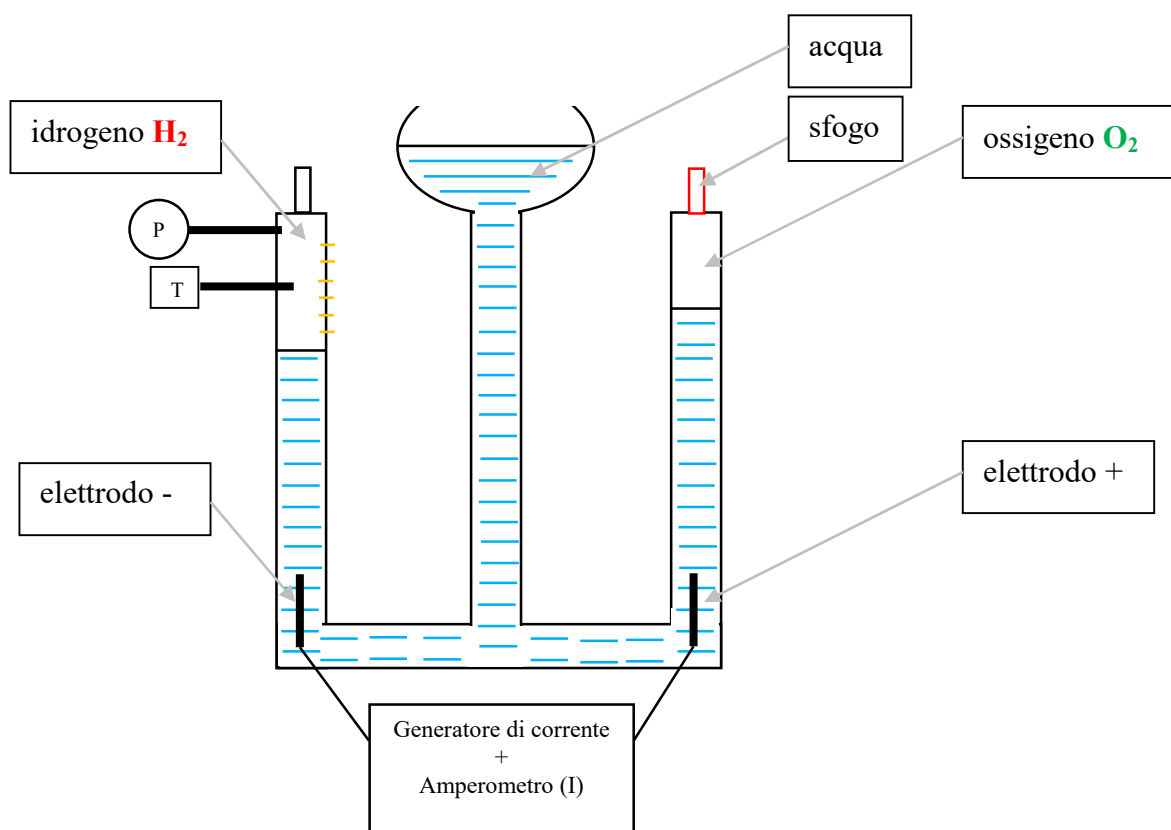


Fig. A: Elettrolisi per la valutazione di N_A .

Con riferimento alla figura qui sopra, per valutare il Numero (la costante) di Avogadro, compiamo l'elettrolisi dell'acqua; nella molecola di H_2O , $O(-)$ sarà attratto dall'elettrodo positivo (anodo), mentre $H(+)$ da quello negativo (catodo); allora, nella colonna di sinistra si formeranno atomi di H , che presto si combineranno a due a due per dare H_2 . A destra si formeranno degli O , che poi si combineranno in O_2 , ma grazie allo sfogo, l'ossigeno si libererà nell'ambiente, mentre l' H_2 rimarrà lì e di esso monitoreremo il volume, tramite una scala graduata, nonché T e P .

Imponendo una corrente I per un tempo t , sarà scorsa una quantità di carica $Q=I \times t$. Poi, riguardo le kmoli di idrogeno prodotte, per l'Equazione di stato dei gas perfetti, si ha: $n = \frac{PV}{RT}$; poi, il

numero di elettroni transitati sarà: $N_e = \frac{Q}{e}$, con e pari alla carica dell'elettrone. Osserviamo poi che il transito di due elettroni corrisponde all'elettrolisi di una molecola d'acqua, poiché in H_2O abbiamo $2 H^+$ ed $1 O^{2-}$. Il numero di molecole di H_2 è: $N_{H_2} = nN_A$, da cui:

$N_{H_2} = \frac{N_e}{2} = \frac{Q}{2e} = \frac{It}{2e} = nN_A = \frac{PV}{RT} N_A$ e infine: $N_A = \frac{I \cdot t}{2e} \frac{RT}{PV}$, che ci dà appunto N_A in funzione di grandezze note o misurabili.

Le leggi sui rapporti ponderali ci indicano che il quantitativo degli atomi contenuti in una molecola è espresso da numeri interi, generalmente piccoli.

La legge di Gay-Lussac per le sostanze che si combinano allo stato gassoso, ci dice che il rapporto tra i volumi delle sostanze reagenti è semplice

Si deduce allora che deve essere semplice anche il rapporto tra i numeri di particelle contenute in volumi uguali di gas, alle medesime condizioni di t e p .

Sappiamo, ad esempio, che 1 volume di H_2 si combina con 1 volume di Cl_2 per dare due volumi di acido cloridrico HCl ; avviene cioè:

$H-H + Cl-Cl \gggg H-Cl + H-Cl$

$(1 \text{ vol}) + (1 \text{ vol}) \ggg (1 \text{ vol}) + (1 \text{ vol}) = 2 \text{ vol}$

Se due volumi uguali di gas hanno masse rispettivamente $M_t=Nm$ e $M'_t=Nm'$, con N numero di Avogadro ed m ed m' le masse delle singole molecole, $\ggg M_t/M'_t=m/m'$.

Esempio: molecola di idrogeno (biatomica), peso molecolare 2,016. A $0^\circ C$ e 1 atm di pressione, si ha che 1 litro di azoto ha una massa di 1,25g ed 1 litro di idrogeno 0,09g; allora:

$1,25/0,09=x/2,016 \ggg x=28,0$, cioè il peso molecolare dell'azoto.

Principio o Regola di Cannizzaro:

Il peso atomico di un elemento si identifica con il numero che rappresenta la più piccola quantità in peso di tale elemento, contenuta in una quantità in peso pari al peso molecolare di ognuno dei suoi composti.

Esempio: composti del cloro

Composti del cloro	A – Peso molecolare determinato con la Legge di Avogadro	B - % in peso di cloro	AxB – Parti di cloro
Cloruro di idrogeno	36,5	97,2	35,5
Fosgene	98,9	71,7	71
Cloroformio	119,4	89,2	106,5
Dicloroetano	99,0	71,7	71
Cloruro di metile	50,5	70,2	35,5
Tetracloruro di carbonio	153,8	92,2	142
	A	B ($x\%=x/100$)	AxB

I valori dell'ultima colonna sono multipli di 35,5.

Essendo questo il numero più piccolo della colonna, ed assumendo che, ispezionando una quantità elevata di composti di un elemento, almeno in uno di essi sia contenuto (nella sua molecola) un solo atomo di cloro (è il caso del cloruro di idrogeno), 35,5 può essere assunto come peso atomico per il cloro.

Legge di Dulong e Petit:

Il calore atomico dei solidi è approssimativamente uguale a 6,2. Vedere anche l'Appendice 1.

$\text{CALORE ATOMICO} = \text{CALORE SPECIFICO} \times \text{PESO ATOMICO} = 6,2$

Anche tale legge può essere utilizzata per una valutazione approssimativa del peso atomico.

Ci sono eccezioni alla legge di Dulong e Petit riguardo alcuni elementi, tutti con peso atomico basso (<30) e temperatura di fusione elevata:

Berillio (1280°C), Boro (circa 2100°C), Carbonio (3500°C), Silicio (1430°C).

Esempio del silicio:

-40°C >>> C.A.=3,81

21,6°C >>> C.A.=4,75

86°C >>> C.A.=5,32

232,4°C >>> C.A.=5,68 circa 6,2

Chilomole

La chilomole, o chilogrammomolecola, è il numero di kg di un elemento, o di un composto, pari al suo peso molecolare.

Il chilogrammoatomo è invece quello pari al peso atomico.

Per Avogadro, in una chilomole sono contenute $6,022 \cdot 10^{26}$ molecole. Abbiamo visto come tale numero può essere calcolato partendo dalle grandezze macroscopiche.

1 kmol di carbonio=12kg di carbonio

Peso di un atomo di carbonio = $12 / 6,022 \cdot 10^{26} = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ (**per la massa del protone, o del neutrone**, basta dividere ancora per 12 e si ottiene: $\cong 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$).

Valenza:

(un po' semplicisticamente) La valenza serve ad indicare il numero degli atomi estranei che possono combinarsi con un atomo di un elemento dato.

Esempio: (composti dell'idrogeno)

Acido fluoridrico HF (F è monovalente)

Acqua H₂O (O è bivalente)

Ammoniaca NH₃ (N è trivalente)

Metano CH₄ (C è tetravalente)

Legge di Boyle:

Per un gas (perfetto) si verifica che, a temperatura costante: $(PV)_{t=\text{const}} = K$ (costante).

Il grafico PV sarà dunque un'iperbole.

Leggi di Volta e di Gay-Lussac:

Per un gas, si ha che,

$$\text{a pressione costante: } (V_t)_P = V_{0^\circ\text{C}}(1 + \alpha t) \quad (1.1)$$

$$\text{e a volume costante: } (P_t)_V = P_{0^\circ\text{C}}(1 + \alpha t) \quad (1.2)$$

con $\alpha = 1/273$ per tutti i gas e V_t e P_t si intendono appunto alla generica temperatura t .

Le (1.1) e (1.2) sono valide già solo per il fatto che possono essere considerate lo sviluppo in serie di Taylor (troncato) delle funzioni $V(t)$ e $P(t)$.

Ricordiamo poi la temperatura assoluta in kelvin: $T[K] = 273,15 + t[^\circ\text{C}]$

L'Equazione di Stato dei Gas Perfetti.

$$PV = nRT$$

R è la costante universale dei gas e vale $8314 \text{ J}/(\text{kmol K})$

dimostrazione:

Una generica equazione di stato è del tipo $f(V,P,T)=0$. Ricordiamo poi che una kmol di gas è una quantità di gas pari al peso molecolare del gas stesso e a $T=273,15\text{K}=0^\circ\text{C}$ e $P_0=101.325 \text{ Pa}=1 \text{ atm}$, il suo volume è $V_0=22,414\text{m}^3$.

Consideriamo ora la seguente trasformazione $AC + CB$, come in figura 1.1:

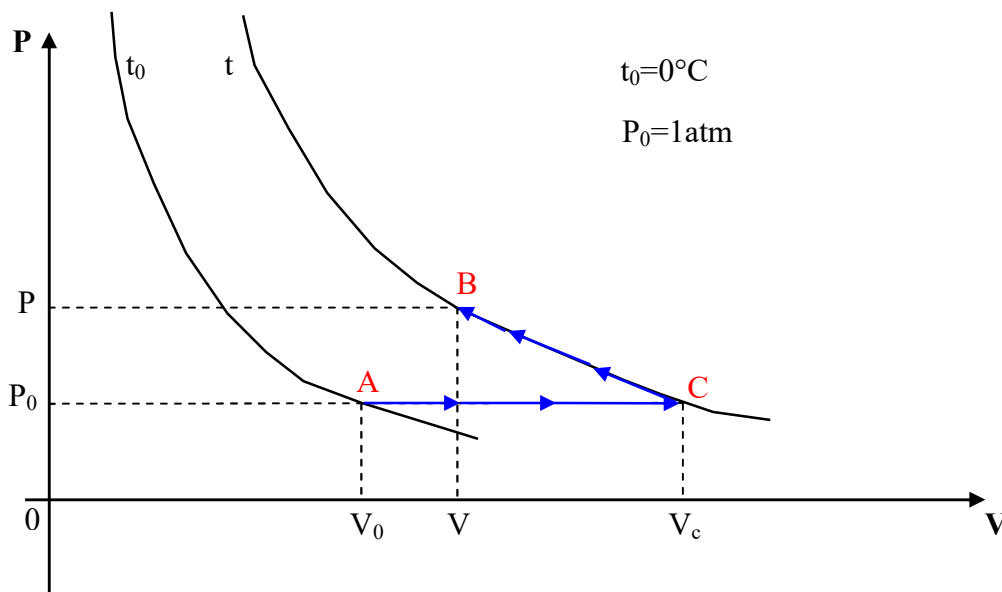


Fig. 1.1: Trasformazioni per la dimostrazione dell'Eq. di Stato.

Abbiamo due isoterme, a $t_0=0^\circ\text{C}$ e t , sulle quali vale dunque la Legge di Boyle.

Sull'isoterma t , riguardo i punti B e C , possiamo quindi scrivere, per Boyle, che:

$$PV = P_0V_c$$

mentre per Volta e Gay-Lussac, riguardo i punti A e C , possiamo ovviamente scrivere che:

$$(PV = P_0 V_c) = P_0 V_0 (1 + \alpha t) = P_0 V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t\right) = P_0 V_0 \left(\frac{273,15 + t}{273,15}\right) = \frac{P_0 V_0}{273,15} T \quad (1.3)$$

Ora, per n kmol di gas, ciascuna di volume $v_0 = 22,414 \text{ m}^3$, si ha:

$V_0 = n v_0 = n \cdot 22,414 \text{ m}^3$, e dunque, per la (1.3), si ha, in definitiva:

$$PV = n \frac{P_0 v_0}{273,15} T = \boxed{nRT = PV} \quad (\text{Eq. di Stato dei Gas Perfetti})$$

$$\text{con } R = \frac{P_0 v_0}{273,15} = \frac{101.325 \times 22,414}{273,15} = 8314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kmol}} \quad (\text{Costante universale dei gas}).$$

Equazione di Stato dei Gas Reali (di Van Der Waals):

$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$; a e b variano da gas a gas; si vede poi che a P e a V sono stati aggiunti piccole quantità correttive)

Ancora sui metodi per la determinazione del peso molecolare.

Premessa sulla Pressione Parziale:

Se si hanno x gas, che non reagiscono tra loro, dentro un volume V, allora si può intuire quanto effettivamente risulta, e cioè che:

$PV = (n_1 + n_2 + \dots + n_x)RT$, cioè ogni gas contribuisce linearmente col suo numero di chilomoli, nella equazione di stato.

Metodo di Meyer (per la determinazione dei pesi molecolari M delle sostanze gassose o di solidi e liquidi che possono essere portati allo stato gassoso – 1878):

$$PV = \frac{kg}{M} RT, \text{ da cui: } M = \frac{kg}{PV} RT.$$

Metodo sulla Dissociazione Termica:

Esempio dello Iodio:

$$\begin{array}{cc} \text{I}_2 & 2\text{I} \\ 253,8 & 2 \times 126,9 \end{array}$$

α = grado di dissociazione

se dopo la dissociazione la molecola originaria dà luogo a z molecole, si ha:

αN = molecole dissociate

$N - \alpha N$ = molecole indissociate

$z\alpha N$ = molecole prodotte nella dissociazione

il N. totale di molecole è: $N - \alpha N + z\alpha N = N[1 + \alpha(z-1)]$

$[1 + \alpha(z-1)]$ è il binomio di dissociazione

Il peso molecolare apparente sarà: $M_a = M / [1 + \alpha(z-1)]$, dove M è il peso molecolare iniziale. Si ha:

$$\alpha = \frac{M - M_a}{M_a(z-1)}; \text{ per lo iodio, ad } 832^\circ\text{C} (z=2) \text{ si ha che } \alpha = 0,10 = 10\%. \text{ Inoltre, } \rho_{fin} = \rho_{in} [1 + \alpha(z-1)].$$

Dunque, grazie alle precedenti relazioni, possiamo affermare che il fenomeno della dissociazione termica è utile per la determinazione dei pesi molecolari di determinate sostanze.

Legge di Graham:

Dati due gas diversi, a parità di pressione e temperatura, le loro velocità di efflusso attraverso fori sottili o pareti porose sono inversamente proporzionali alla radice quadrata delle rispettive masse volumiche δ :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{\delta_2}}{\sqrt{\delta_1}}. \quad (1.4)$$

A parità di T e P, il volume V è lo stesso per i due gas e, dunque, si ha anche che:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}, \text{ ossia il rapporto delle radici dei pesi molecolari.}$$

dimostrazione:

dalla teoria cinetica dei gas (vedere App. 1), sappiamo che:

$PV = \frac{1}{3} Nmv^2$ da cui: $v = \sqrt{\frac{3PV}{Nm}} = \sqrt{\frac{3P}{\delta}}$. Allora, a parità di P, si ha, per rapporto, proprio la Legge di Graham (1.4).

Dunque, anche qui, grazie alle precedenti relazioni, possiamo affermare che il fenomeno dell'efflusso di gas da fori sottili è utile per la determinazione dei pesi molecolari di determinate sostanze.

La Tavola Periodica degli Elementi (di Mendeleev).

Scriviamo i simboli dei primi elementi in ordine di peso atomico:

Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
6,9	9	10,8	12,0	14,0	16,0	19,0	23,0	24,3	27,0	28,1	31,0	32,0	35,5

Dopo il fluoro F, si ripresentano le stesse caratteristiche chimiche, dunque:

Li	Be	B	C	N	O	F	PERIODO									
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl										
GRUPPO																
						Valenza 1										
						Valenza 2										

Si aggiunge poi il gas nobile, al fondo. Nel caso del primissimo periodo, si ha solo un elemento (H) col relativo gas nobile (He).

Se si contano gli elementi dei singoli periodi si trovano i valori:

2, 8, 8, 18, 18, 32, cioè la progressione:

$$2 = 2 \cdot 1^2 \quad 8 = 2 \cdot 2^2 \quad 18 = 2 \cdot 3^2 \quad 32 = 2 \cdot 4^2$$

C'è un piano matematico! (quantistico)

La struttura dell'atomo e la scoperta dei nuclei atomici.

La scoperta dei nuclei atomici – L'esperienza di Rutherford:

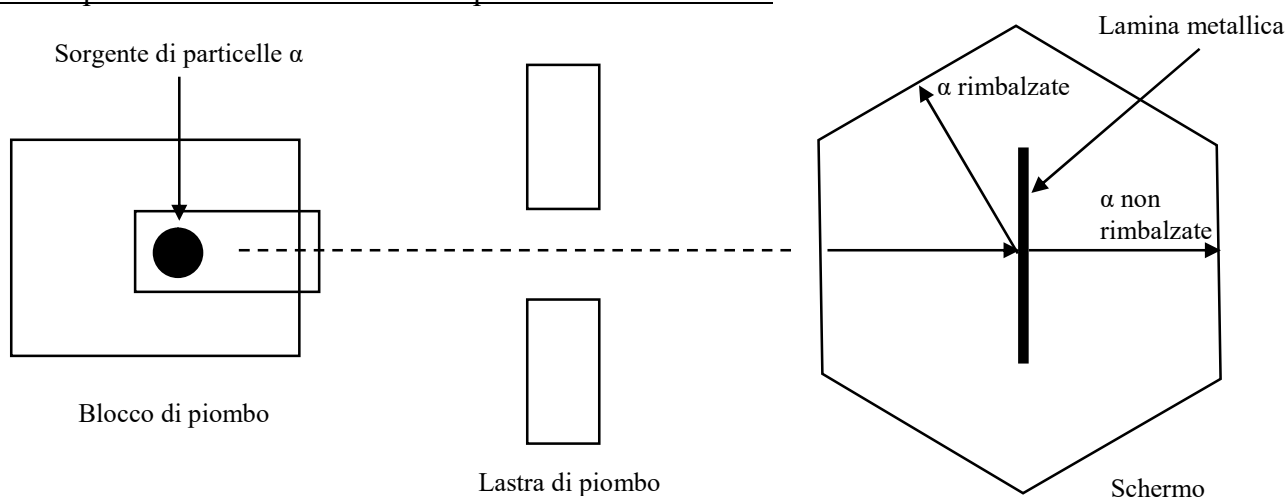


Fig. 1.2: L'Esperienza di Rutherford.

Le particelle α possono essere emesse, per radioattività, da alcuni elementi, ovviamente radioattivi; le stesse constano di un nucleo di elio (due protoni e due neutroni).

Alcune particelle α vengono rimbalzate pesantemente (quelle che colpiscono i nuclei della lamina metallica!); altre per nulla.

Esistono dunque dei nuclei, piccoli e pesanti.

Gli orbitali n , o gusci, degli atomi si indicano con le 7 lettere maiuscole **K, L, M, N, O, P e Q**.

Dunque, **n** è il numero quantico principale (valori da 1 in su).

Poi vi è il numero quantico secondario, o azimutale (**l** , ossia “elle”, che va da 0 ad $n-1$ e richiama i sottolivelli e la forma degli orbitali).

Vi è poi ancora il numero quantico magnetico (**m** , che va da $-l$ a $+l$ e che richiama l'orientamento delle orbite).

Vi è infine il numero quantico di spin (**s** , sulla rotazione dell'elettrone intorno a se stesso).

I sottolivelli si indicano anche con le quattro lettere **s, p, d ed f** ed ognuno può contenere, al massimo, rispettivamente **2, 6, 10 e 14** elettroni. Tali orbitali hanno determinate forme, ad otto, sferici, ecc. Tali forme sono fornite dai grafici scaturiti dalla Equazione di Schrodinger applicata all'atomo (sistema nucleo-elettroni).

Il riempimento elettronico avviene nel seguente modo:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f-5d, 6p, 7s, 5f-6d

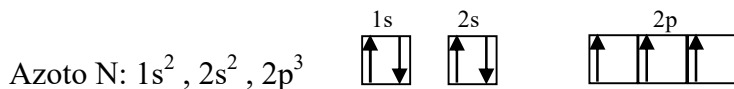
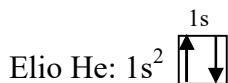
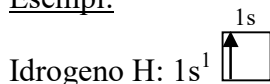
Il primo numero è quello dell'orbitale.

Pare ci sia un piano geometrico-matematico, in quanto tale successione di riempimento la si può ottenere scrivendo in successione gli elementi barrati dalle frecce nel triangolo qui sotto, partendo ovviamente da quella più in alto:

~~1s~~
~~2s, 2p~~
~~3s, 3p, 3d~~
~~4s, 4p, 4d, 4f~~
~~5s, 5p, 5d, 5f~~
~~6s, 6p, 6d, 6f~~
~~7s, 7p, 7d, 7f~~

(Regola della diagonale)

Esempi:



Vale poi il Principio di Esclusione di Pauli, secondo cui in un atomo non possono esistere due elettroni che abbiano uguali tutti e quattro i numeri quantici.

E vale altresì anche la Regola di Hund, secondo cui, nei gruppi di orbitali con lo stesso n ed l , gli elettroni si distribuiscono in modo da occupare il massimo numero di orbitali.

L'elio ha i suoi due elettroni che riempiono completamente il suo orbitale s e dunque ha raggiunto, per così dire, il “duetto” ed è a posto così, ossia non si lega più con nessuno per cercare elettroni di riempimento. Esso, infatti, è un gas nobile. Riguardo gli altri gas nobili, essi non hanno solo l'orbitale s da soddisfare, come l'elio, ma anche l'orbitale p ed infatti hanno completo pure quello (due elettroni in s e sei in p) raggiungendo l'ottetto. E da qui si ha anche la similitudine, nelle caratteristiche chimiche, tra gli elementi incolonnati in uno stesso gruppo, nella tavola periodica degli elementi, in quanto, col crescere del numero atomico Z , gli orbitali da riempire crescono ed ogni volta che si ripresenta la stessa situazione di riempimento, si ripresentano le stesse caratteristiche chimiche.

Dicevamo che i sottorbitali s , p , d ed f possono contenere, al massimo, rispettivamente 2, 6, 10 e 14 elettroni. Ma come mai? Beh, il numero quantico magnetico m , che va da $-l$ a $+l$ (da meno elle a più elle), che richiama l'orientamento delle orbite (componente z del momento angolare), in caso di orbitale $n=1$, $l=0$ ed m ha appunto valore di 0 e basta, in quanto $l=0$ ed i valori di m sono lo 0 appunto, ossia un solo valore.

In caso di $n=2$, $l=0$ oppure 1 ed m può dunque avere valori -1 , 0 e $+1$ ossia tre valori. In caso di $n=3$, $l=0$ oppure 1 oppure 2 ed m può dunque avere valori -2 , -1 , 0 , $+1$ e $+2$, ossia 5 valori. Infine, con $n=4$, $l=0$ oppure 1 oppure 2 oppure 3 ed m può dunque avere valori -3 , -2 , -1 , 0 , $+1$, $+2$ e $+3$, ossia 7 valori. Riassumendo, per il numero massimo di valori possibili per m abbiamo 1, 3, 5 e 7. Considerando però che l'elettrone tollera un compagno con spin opposto, tali numeri vanno moltiplicati per due, ottenendo i valori 2, 6, 10 e 14, prima citati. La somma dei primi due fa 8, ossia l'ottetto appunto. L'equazione di Schrodinger per un elettrone ci dà una determinata funzione d'onda Ψ che ci dà informazioni sulla probabilità di trovare l'elettrone in punti di determinate coordinate; più precisamente, il modulo quadro di Ψ , ossia $|\Psi|^2$ è la probabilità.

Un aiuto alla comprensione della tavola periodica proviene anche dai Raggi X:

In un dispositivo, gli elettroni vengono accelerati da un potenziale V e urtano su un anticatodo di materiale ogni volta diverso:

$$E = eV = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0}, \text{ da cui: } \lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{const}{V}$$

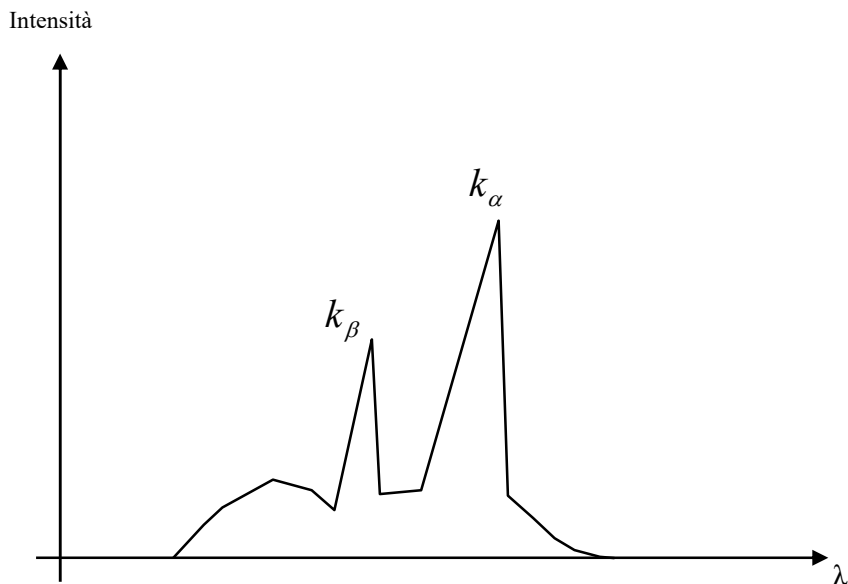


Fig. 1.3: Esempio di intensità di emissione di raggi X con un certo potenziale V ed un dato materiale come anticatodo.

Si nota, in generale, che si hanno delle serie di emissioni, denominate, secondo λ crescente: K, L, M, N, O, P, Q....

Ognuna di queste serie è composta da poche linee di emissione (α , β , γ); la α è la più intensa.

Nel 1913 Mosley stabilì che:

$$\sqrt{\nu} = A(Z - b)$$

Z è il numero atomico dell'elemento costituente l'anticatodo, mentre A e b sono costanti caratteristiche della radiazione considerata.

A parità di linea (ad esempio k_β), A e b hanno sempre lo stesso valore, indipendentemente dall'anticatodo.

Per la serie K, si ha $b=1$, per la L, $b=7,4$ ecc.

Si ha una linea di emissione elettromagnetica della serie K quando il posto lasciato vacante da un elettrone nello strato K, dopo l'urto, viene occupato da un altro elettrone; nella fattispecie, se viene occupato da un elettrone fornito dallo strato immediatamente superiore L, allora si è nel caso α ; β in caso di M ecc.

Tutto ciò è sorprendentemente confermato dalla teoria, se si osserva la (2) in Appendice 2:

$$\Delta E = KZ^2 \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) = h\nu, \text{ da cui: } \sqrt{h\nu} = \sqrt{K}Z \sqrt{\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right)}, \text{ da cui: } \sqrt{\nu} \propto Z, \text{ ossia Mosley!}$$

Legami chimici.

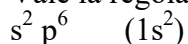
In modo un po' semplicistico:

Legame ionico: cessione di elettroni da un atomo all'altro, con creazione di una situazione di + e -.

Legame covalente: condivisione di elettroni tra atomi, con creazione di una situazione di + e - alternata.

Legame metallico: elettroni (-) in quantità, liberi tra gli atomi, a mo' di collante tra gli ioni (+).

Vale la regola dell'ottetto ($2+6$) stabile (o duetto, per l'elio):



Gli elettroni disponibili a stabilire legami (sono ovviamente i più esterni) sono quelli "di valenza".

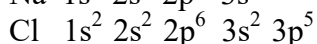
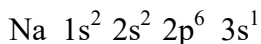
Caso dell'azoto N: $1s^2 2s^2 2p^3$, ossia quelli cerchiati: $\cdot\overset{\circ}{\underset{\circ}{\text{N}}}\cdot$

La coppia di elettroni non cerchiati, sulla sinistra, sono quelli del $2s^2$.

L'Energia di Ionizzazione è l'energia necessaria ad estrarre un elettrone dall'atomo, rendendo quest'ultimo appunto uno ione: $Na \rightarrow Na^+ + e^-$.

L'Affinità Elettronica è invece l'energia che si sviluppa quando un elettrone si unisce ad un atomo neutro: $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$.

Esempio di legame ionico (NaCl) (sale da cucina):



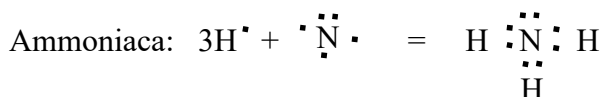
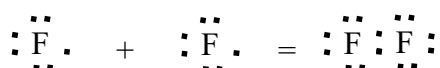
Dunque, il sodio dà l'elettrone $3s^1$ al $3p^5$ del cloro, che diventa $3p^6$ e così entrambi raggiungono l'ottetto (la stabilità massima).

Diciamo, in generale, che se un elemento ha solo qualche elettrone in più del gas raro che lo precede, allora tende a ionizzarsi perdendo tali pochi elettroni. Se invece ha quasi raggiunto l'ottetto (che tende al gas raro che lo segue), allora facilmente acquista elettroni.

Il Numero di Coordinazione di uno ione è il numero di ioni di segno opposto, a suo immediato contatto (6 è un valore tipico nei reticoli cristallini).

Esempi di legami covalenti:

Fluoro: $F + F \rightarrow F_2$, $F \ 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^5$; manca un elettrone per arrivare al neon



Caso di legami multipli (3 condivisioni di N [azoto]):



Legami covalenti σ e π :

Tali legami devono la loro geometria alla fusione degli orbitali (i sottolivelli, che sono: s, p, d, f)

Tutti i legami semplici sono σ (esempio del cloro):

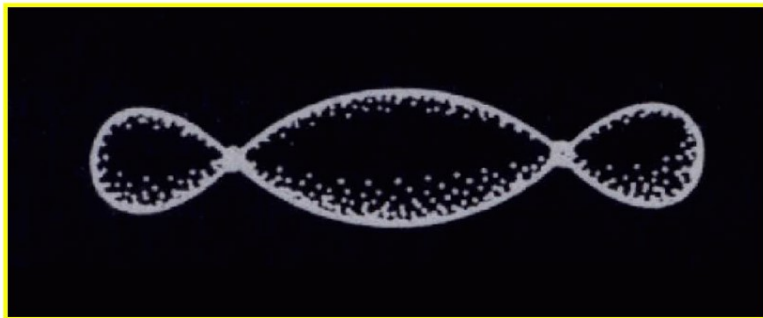


Fig. 1.4: Legame σ .

σ (il 1°)

uno dei 2 π ; l'altro è $\perp$ al piano

Se nel legame covalente un elettrone tende a stare più verso un atomo che verso l'altro, si ha il legame covalente polare.

$$X_A - X_B = 0,208 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}}$$

$X_A - X_B$ è il Δ elettronegatività tra A e B; un X_H di riferimento è =2,1.

Esempio dell'HCl (acido cloridrico):

Sempre Pauling propone un legame tra la percentuale di ionicità I% e ΔX ; quando I% supera il 60% ($\Delta X > 2$), il legame è già ionico:

Una molecola può risultare apolare anche se in essa ci sono legami polari; ad esempio, nella CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) le molecole annullano a vicenda la propria polarità, appaiandosi a due a due in senso opposto.

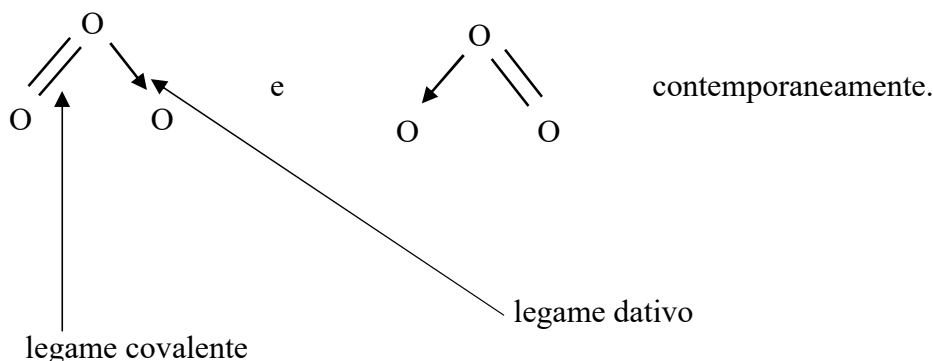
La coppia di elettroni viene fornita da un solo atomo.

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} + \text{H}^+ \gggggggg \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^+$$

I due elettroni disponibili di NH_3 vengono dati entrambi ad H^+ , che assume la configurazione elettronica dell'elio He, e resta la carica +.

Risonanze:

esempio dell'ozono O_3 :



LEGAMI INTERMOLECOLARI:

1-Legame Idrogeno (esempio dell'acqua):

L'atomo di H che prende parte al legame covalente con atomi fortemente elettronegativi, praticamente risulta carico positivamente e può risultare attrattivo nei confronti di atomi elettronegativi di altre molecole nello stesso composto.

2-Forze di Van Der Waals:

Nelle molecole che, causa i loro legami interni, risultano essere dei dipoli elettrici permanenti (+-), succede che le estremità + e - di tali molecole, con le loro compagne, si attraggono.

Queste forze sono responsabili della seppur lieve attrazione tra atomi in un gas nobile (lieve asimmetria temporanea della distribuzione elettronica negli atomi dello stesso) e sono responsabili della deviazione dei gas dall'Equazione di Stato dei Gas Perfetti verso l'equazione, appunto, di Van Der Waals. Le stesse, a temperature molto basse, provocano la liquefazione e la solidificazione dei gas nobili.

Grado di Ossidazione:

Per grado (o numero) di ossidazione di un elemento in un composto, si intende la carica elettrica che assumerebbero gli atomi di quell'elemento se tutti gli elettroni di valenza dei legami che li collegano con altri atomi fossero assegnati all'elemento più elettronegativo.

Esempio dell'acido cloridrico HCl (Cl è più elettronegativo):

$H:Cl \ggg Cl(-1) \text{ e } H(+1)$

Esempio dell'anidride carbonica CO_2 (O è più elettronegativo):

$CO_2 \quad O::C::O \ggg C(+4) \text{ e } O(-2).$

APPENDICI

Appendice 1: Interpretazione microscopica delle grandezze termodinamiche.

Consideriamo un recipiente cubico di lato a , contenente gas perfetto; una molecola di gas urta elasticamente una parete ed inverte il suo cammino.

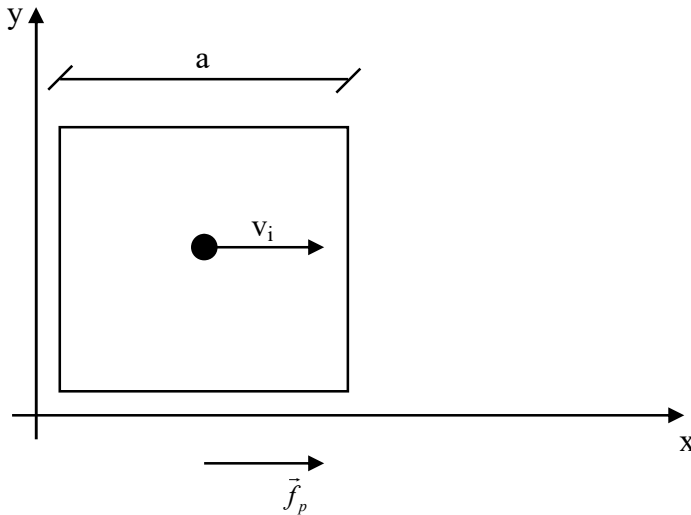


Fig. 1: Scatola cubica contenente il gas.

Nel momento dell'inversione del cammino, $v_i = -v_f$ e dunque:

$$\Delta q_x = -2mv_x$$

Il tempo τ tra due urti successivi è ovviamente pari a $2a/v_x$ (la molecola percorre a in avanti e indietro).

Tra due istanti t_A e t_B , la molecola compie un numero k di urti:

$$k = \frac{t_B - t_A}{\tau} = (t_B - t_A) \frac{v_x}{2a}$$

Sia ora $\vec{f}_p$ la forza che la molecola esercita sulla parete ed $\vec{f}_m$ la forza che invece subisce; ovviamente: $\vec{f}_p = -\vec{f}_m$. Facciamo ora una valutazione basata sull'impulso ($I = \int_{t_1}^{t_2} f \cdot dt = \Delta q$):

$$-\int_{t_A}^{t_B} f_m dt = +\int_{t_A}^{t_B} f_p dt = k\Delta q = (t_B - t_A) \frac{v_x}{2a} 2mv_x = (t_B - t_A) \frac{mv_x^2}{a}$$

e sommando ora su tutte le particelle, si ha:

$$\Sigma \int_{t_A}^{t_B} f_p dt = \int_{t_A}^{t_B} (\Sigma f_p) dt = \int_{t_A}^{t_B} F_p dt = \frac{(t_B - t_A)}{a} \Sigma mv_x^2.$$

Essendo le molecole numerosissime, F_p è praticamente costante (è un valor medio) e può dunque uscire dall'integrale e dunque:

$$\int_{t_A}^{t_B} F_p dt = F_p \int_{t_A}^{t_B} dt = F_p (t_B - t_A), \text{ da cui: } F_p = \frac{1}{a} \Sigma mv_x^2, \text{ e dunque:}$$

$$P = \frac{F_p}{a^2} = \frac{1}{a^3} \Sigma mv_x^2 = \frac{\Sigma mv_x^2}{V}.$$

Essendo ora che il n. di molecole = n. di moli x n. di Avogadro N_A ($N = n \cdot N_A$), segue che:

$$P = \frac{\Sigma mv_x^2}{V} = \frac{nN_A}{V} \frac{\Sigma mv_x^2}{N} = \frac{nN_A}{V} m\bar{v}_x^2 \quad (1)$$

dove $\bar{v}_x^2 = \frac{\sum v_x^2}{N}$ è la velocità quadratica media. Dal momento poi che lo stesso accade anche sugli altri due assi y e z, si ha:

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_x^2, \text{ ossia: } \bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2 \text{ e allora la (1) diviene:}$$

$$P = \frac{nN_A}{3V} m\bar{v}^2. \quad (2)$$

La velocità vettoriale media (e dunque non la quadratica media) è nulla, poichè il gas è complessivamente fermo nel recipiente.

Adesso, per una molecola, l'energia cinetica è: $E_K = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$; sostituiamo, in quest'ultima, l'espressione di $\bar{v}^2$ ricavabile dalla (2); otteniamo:

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{PV}{nN_A}, \text{ ma per l'Equazione di Stato dei Gas Perfetti, si ha: } PV = nRT, \text{ da cui:}$$

$$E_K = \frac{3}{2}kT, \text{ dove } k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K \text{ è la famosa Costante di Boltzmann.}$$

Per l'energia di tutto il gas, si ha invece:

$$U = \frac{3}{2}nN_A kT = \frac{3}{2}nRT, \quad (3)$$

ma per la definizione stessa di calore specifico a volume costante C_V , si ha che: $U = nC_V T$, da cui, per confronto con la (3), si ottiene: $C_V = \frac{3}{2}R$.

Un gas ha nN_A molecole, ognuna delle quali ha 3 gradi di libertà, dunque, in totale, si hanno $3nN_A$ gradi di libertà.

Per un gas a molecola biatomica, essendo possibili anche certe rotazioni della stessa, si avranno 5 gradi di libertà e dunque: $C_V = \frac{5}{2}R$.

Per un gas a molecola poliatomica, la stessa ha il numero massimo di gradi di libertà, ossia 6, da cui: $C_V = \frac{6}{2}R = 3R \cong 6 \frac{kcal}{K \cdot kmol}$ ossia una prova teorica della Legge di Dulong e Petit già esposta in precedenza.

Appendice 2: Il modello atomico di Bohr.

Si ha che: $E = h\nu$, $E = mc^2$. Poi, l'equilibrio tra forza elettrostatica e forza centrifuga, nel sistema nucleo elettrone, fornisce:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}; \quad (1)$$

(Z è il numero atomico, cioè il numero di protoni (+) nel nucleo) poi, con ovvietà:

$$mc^2 = h\nu = mcv \gg \gg h = mc \frac{c}{v} = mc\lambda, \text{ da cui } \lambda = \frac{h}{mc}. \text{ Ora, per una particella con massa a riposo}$$

non nulla, si ha invece: $\lambda = \frac{h}{mv}$ (lunghezza d'onda di De Broglie, 1923).

Anche alla materia vengono dunque associate caratteristiche ondulatorie, in quanto una sfuggente particella non può essere ridotta ad un punto senza dimensioni, ma bensì ad una nuvoletta entro cui è più probabile trovare la particella stessa; matematicamente parlando: un'onda.

Se ora si suppone che la circonferenza dell'orbitale percorso dall'elettrone è n volte λ , allora:

$mv\lambda = h = mv \frac{2\pi r}{n}$, da cui: $v = nh/2\pi mr$ e qui "n" è il numero quantico principale.

(tra parentesi, l'espressione $mv \cdot \lambda = h \rightarrow \Delta p \cdot \Delta x = h$ la consideriamo qui come una prima imbastitura del Principio di Indeterminazione di Heisenberg). Ripartendo ora dalla (1):

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m}{r} \left(\frac{nh}{2\pi mr} \right)^2 \text{ da cui } r = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi m_e Ze^2} \text{ ossia } r = k \frac{n^2}{Z}.$$

Per la 1^ orbita dell'idrogeno ($n=1$), si ha il raggio di Bohr ($r = 0,529 \cdot 10^{-10} m = 0,529 A$)

Considerando ora $v=0$ a distanza infinita dal nucleo, segue che il lavoro necessario per portare l'elettrone da r ad infinito è:

$$V(r) = (-U) = \int_{R=r}^{R=\infty} \vec{F} \cdot d\vec{s} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{R=r}^{R=\infty} \frac{Ze^2}{R^2} dR = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Per l'energia totale: $E = E_k + U = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$, ma per la (1) si ha che $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}$,

da cui:

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8n^2 \epsilon_0^2 h^2}.$$

Dunque, nel passaggio da b ad a , si ha:

$$E_b - E_a = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8n_b^2 \epsilon_0^2 h^2} + \frac{Z^2 e^4 m_e}{8n_a^2 \epsilon_0^2 h^2} = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) = KZ^2 \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) = h\nu \quad (2)$$

Ora, essendo che $\frac{1}{\lambda} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\Delta E}{hc}$, segue che: $\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8h^3 \epsilon_0^2 c} \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right).$

Per la costante di Rydberg R , si ha:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Appendice 3: Legami tra le varie funzioni d'onda.

Dimostriamo che l'Equazione delle Onde di d'Alembert, quella di Schrodinger, quella di Klein-Gordon e quella di Dirac sono tutte parenti tra loro e denotano l'entità oscillatoria dell'universo. Inoltre, l'Equazione di Klein-Gordon ci fornisce un'interpretazione tridimensionale delle quarte componenti relativistiche e dell'energia di riposo.

Sappiamo dalla relatività che, per l'energia totale E , si ha:

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (1)$$

Questa è l'espressione, per l'energia, più generale che abbiamo e vale appunto per una particella anche relativistica.

Ora, per un fotone, che è poi una « particella » con massa a riposo nulla, si ha $E^2 = p^2 c^2$, ossia:

$$E = pc \quad (2)$$

Per una particella non relativistica, sappiamo invece che vale, per la sua energia cinetica, la

seguinte espressione: $E_k = \frac{1}{2} m_0 v^2$, ma quest'ultima è nascosta proprio nella (1), che è di valore più generale, appunto. Infatti, la (1) può essere così riscritta:

$$E = m_0 c^2 \left(1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}\right)^{1/2} \quad (3)$$

e ricordando che, per gli sviluppi di Taylor, si ha:

$$f(x) = \sqrt{1+x} = (1+x)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}x, \text{ segue che, per la (3):}$$

$$E = m_0 c^2 \left(1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}\right)^{1/2} \approx m_0 c^2 \left(1 + \frac{p^2}{2m_0^2 c^2}\right) = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} \text{ e, per l'energia cinetica, si ha dunque:}$$

$$E_k = E - m_0 c^2 = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{1}{2} m_0 v^2 \text{ cvd.}$$

Consideriamo ora l'espressione generale di un'onda:

$$\Psi = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} = A \cdot e^{i\left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{k} \cdot \vec{x} - \frac{2\pi}{T} vt\right)}, \quad (4)$$

$$\text{in quanto: } \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{k}, \quad \omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f = 2\pi \frac{v}{\lambda};$$

tale onda, contemporaneamente, si propaga nello spazio (x) ed oscilla nel tempo t; infatti, se si pone t=0, si vede che si ha un'oscillazione lungo x ($\Psi = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x})}$) e se si pone x=0 si ha una oscillazione nel tempo ($\Psi = A \cdot e^{-i(\omega t)}$).

Sappiamo inoltre che:

$$E = hf = \frac{h}{2\pi} 2\pi f = \hbar \omega \quad (5)$$

e, valendo anche la (2), si ha:

$$pc = \hbar \omega, \text{ da cui:}$$

$$p = \hbar \frac{\omega}{c} = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k = p \quad (6)$$

e la (4) diventa:

$$\Psi = A \cdot e^{i\left(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{E}{\hbar} t\right)} \quad (7)$$

Per semplice sostituzione diretta di tale Ψ nelle seguenti equazioni:

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t})\Psi = E\Psi = (\hbar \omega)\Psi \quad (8)$$

$$\left(\frac{\hbar}{i} \nabla\right)\Psi = \vec{p}\Psi = (\hbar \vec{k})\Psi; \quad (9)$$

si ha che esse danno delle identità, ossia sono giuste.

$$\text{Nel caso monodimensionale: } \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi = p\Psi = (\hbar k)\Psi; \quad (\nabla \text{ gradiente})$$

Dunque, possiamo rilevare le seguenti corrispondenze operatoriali:

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (10)$$

$$\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (11)$$

Valendo poi la (2), ossia: $E^2 = p^2 c^2$, si ha:

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t})^2 \Psi = c^2 (\frac{\hbar}{i} \nabla)^2 \Psi, \quad (12)$$

ossia:

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (13)$$

o anche ($\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, laplaciano, divergenza del gradiente): $\Delta \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0$,

che è l'**Equazione delle Onde, o di d'Alembert**.

Si noti che tale equazione, di derivazione "relativistica" (fotone, ossia particella che si propaga a velocità c e con massa di riposo zero) è invariante per trasformazioni di Lorentz.

Passando ora al caso di particelle non relativistiche (gli atomi, ordinariamente, sono tali), otterremo un'equazione "d'onda" non relativistica, ossia l'Equazione di Schrodinger. Infatti, se nella (7)

consideriamo invece non più $E = pc$, ma $E_k = \frac{1}{2} m_0 v^2$ (equazione appunto non relativistica), otteniamo:

$$\Psi = A \cdot e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{E_k}{\hbar} t)} = A \cdot e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{p^2}{2m_0 \hbar} t)} \quad (14)$$

e, proprio come abbiamo fatto per ottenere la (12), per sostituzione diretta della (14) nella seguente equazione:

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}) \Psi = (-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2) \Psi \quad (15)$$

che altro non è che l'**Equazione di Schrodinger**,

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}) \Psi = (-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2}) \Psi, \text{ nel caso monodimensionale}$$

si ottiene un'identità. Dunque, la (15) è vera. Attenzione, però, perché nella (14) abbiamo usato non più una E totale, ma solo la E_k , fatto di cui teniamo conto.

Il primo membro della (15) vale $(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}) \Psi = E_k \Psi$, ma sappiamo che $E_k = H - V$, da cui, sempre per la

$$(15): -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \Psi = (H - V) \Psi, \text{ ossia:}$$

$$\Delta \Psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} (H - V) \Psi = 0 \quad (16)$$

che altro non è che ancora l'Equazione di Schrodinger.

Consideriamo ora il caso più generale, ossia particella relativistica e con massa a riposo non nulla.

Come abbiamo fatto in precedenza, visto che per la (1) si ha: $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$, allora,

sostituendo tale E sempre nella (7) $\Psi = A \cdot e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{E}{\hbar} t)}$, si avrà:

$$\Psi = A \cdot e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{\sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}}{\hbar} t)} \quad (17)$$

e, come al solito, sempre per sostituzione, si vede che tale Ψ è soluzione della seguente:

$$\left(\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \right) - \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \Psi = 0 \quad (18)$$

che altro non è che l'**Equazione di Klein-Gordon** e che è simile a quella di d'Alembert, ma ha un elemento in più.

Proviamo ad effettuare veramente tale sostituzione della (17) nella (18), per verificare che davvero

$$\begin{aligned} \text{vale tutto ciò. Si ha che } \nabla^2 \Psi &= (i)^2 \frac{p^2}{\hbar^2} \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad \text{e} \\ -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} &= -\frac{1}{c^2} (-i)^2 \frac{E^2}{\hbar^2} \Psi = \frac{1}{c^2 \hbar^2} (p^2 c^2 + m_0^2 c^4) \Psi \quad \text{e dunque:} \end{aligned}$$

$$-\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi + \frac{1}{c^2 \hbar^2} (p^2 c^2 + m_0^2 c^4) \Psi - \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \Psi = 0 \quad , \text{ ossia } 0=0.$$

Poniamo ora $l = \frac{m_0 c}{\hbar}$; tale l ha le dimensioni del vettore d'onda k . Con tale l , si ha che le (17) ed (18) si riscrivono così:

$$\Psi = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \sqrt{(k^2 + l^2) c} t)} = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega' t)} \quad (19)$$

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - l^2 \Psi = 0 \quad (20)$$

con $\omega' = \sqrt{(k^2 + l^2) c}$.

La Relatività ci dice dunque che un corpo che ha velocità nulla, rispetto a noi, ha però una quarta componente spaziale pari a ct , una quarta componente del quadrimpulso pari ad mc ed un'energia intrinseca (a riposo) pari ad $m_0 c^2$. Dunque, nel passare dal fotone, che ha m_0 nulla, ad una particella relativistica, che ha massa di riposo m_0 , l'equazione d'onda passa dall'essere quella di d'Alembert (13) a quella di Klein-Gordon (20), con funzione d'onda (19) invece che (4) e la differenza sta nel fatto che la componente di massa a riposo m_0 , che determina l'esistenza di un'energia da "fermo" $m_0 c^2$ (di essenza "quadridimensionale", in quanto compare con la Relatività e col quadrivettore momento-energia) in realtà altro non è che un incremento d'oscillazione temporale, dove si passa da

una frequenza angolare ω ad una $\omega' = \sqrt{(k^2 + l^2) c}$ superiore! Questa è l'interpretazione tridimensionale di una entità di natura presunta quadridimensionale.

Riscriviamo ora l'Equazione di Klein-Gordon (20) in questo modo:

$$-\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} + c^2 \nabla^2 \Psi - l^2 c^2 \Psi = 0 \quad (21)$$

e ricordando che $i^2 = -1$ e $(a-b)(a+b) = a^2 - b^2$, si ha che tale equazione può essere così riscritta:

$$\{[i\frac{\partial}{\partial t} - (i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0)][i\frac{\partial}{\partial t} + (i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0)]\Psi = 0, \quad (22)$$

ossia anche:

$$\boxed{\begin{aligned} [i\frac{\partial}{\partial t} - (i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0)]\Psi &= 0 \\ [i\frac{\partial}{\partial t} + (i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0)]\Psi &= 0 \end{aligned}} \quad (23)$$

e la (22) può essere così sviluppata:

$$[-\frac{\partial^2}{\partial t^2} + (\alpha \cdot \nabla)^2 + im_0\beta(\alpha \cdot \nabla) + im_0(\alpha \cdot \nabla)\beta - \beta^2 m_0^2]\Psi = 0 \quad (24)$$

Quest'ultima equazione coincide con la (21) se:

$$\beta^2 = \frac{c^4}{\hbar^2}, \quad \alpha\beta + \beta\alpha = 0, \quad \alpha_i\alpha_j = c^2 \text{ se } i=j \text{ e } \alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 0 \text{ se } i \neq j$$

Le due ultime condizioni sugli alfa impongono che si ottenga proprio solo il ∇^2 e non termini misti in ∇ . La (23), che qui riscriviamo:

$$\boxed{(i\frac{\partial}{\partial t} + i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0)\Psi = 0} \quad (25)$$

può essere considerata come l'**Equazione di Dirac**, che solitamente viene presentata nella seguente forma, in unità naturali ($\hbar = c = 1 \rightarrow \beta = 1$):

$$\boxed{(i\gamma^\mu \partial_\mu - m_0)\Psi = 0}, \quad (26)$$

dove $i\gamma^\mu \partial_\mu = i\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu}$, che contiene una sommatoria in convenzione di Einstein, fornisce, al

variare di μ , la derivata sul tempo $\frac{\partial}{\partial t}$ e su x, y e z di $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$: $i\gamma^\mu \partial_\mu \rightarrow i\frac{\partial}{\partial t} + i\alpha \cdot \nabla$.

Appendice 4: Legge di Distribuzione di Boltzmann.

Cercheremo di capire come varia, in un materiale, il numero di molecole per unità di volume al variare dell'energia. Supponiamo di avere una colonna di gas a temperatura costante posto in un recipiente e sotto l'effetto del campo gravitazionale.

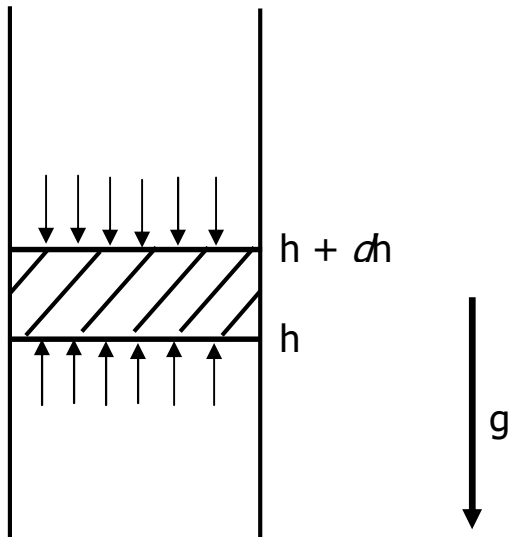


Fig. 1: Colonna di gas.

Se il nostro recipiente ha un volume V e contiene N particelle di gas, si definisca **n** come il numero di particelle per unità di volume.

Con riferimento alla figura sopra, si consideri una sezione S della colonna di gas alla generica altezza h. La pressione P_h all'altezza h è ovviamente superiore a quella all'altezza $h+dh$, poiché ad h la quantità di gas che grava verso il basso è maggiore.

Essendo la pressione P definita come $dF/dS = (\text{peso del disco alto } dh \text{ e di sezione } S) / S$, si ha:

$$P_{h+dh} - P_h = dP = \frac{-m \cdot n \cdot S \cdot dh \cdot g}{S} = -mgn \cdot dh, \quad (1)$$

dove m è la massa di ogni singola particella di gas, n è il numero di particelle per unità di volume, S dh è il volume del disco considerato, g è l'accelerazione di gravità ed il segno – testimonia il fatto che dP è negativo (P diminuisce salendo).

Sappiamo anche dalla termodinamica che :

$$PV = n_{kmoli} RT = n_{kmoli} N_A \cdot \frac{R}{N_A} T = N \cdot k \cdot T, \quad (2)$$

dove la prima eguaglianza è la legge di stato dei gas perfetti ($R=\text{cost}$), N_A è il numero di particelle contenute in una kilomole, cioè il Numero di Avogadro, $N = n_{kmoli} N_A$ è il numero totale di particelle del gas in esame (evidentemente costituito da n kmoli) e $k=R/N_A$ è la costante di Boltzmann.

Dalla precedente equazione si ricava che:

$$P = \frac{N}{V} kT = nkT.$$

Differenziando quest'ultima relazione, si ottiene:

$$dP = dn \cdot kT \quad (3)$$

Combinando la (1) con la (3), si ottiene:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dh = -\frac{dE_p}{kT},$$

dove $dE_p = mgdh$ è il differenziale dell'energia potenziale posseduta da ciascuna particella.

L'integrazione di questa equazione differenziale dà banalmente il seguente risultato:

$$n = n_0 e^{-E_p / kT}, \quad (4)$$

dove n_0 è costante.

Nel caso in cui le particelle siano soggette non al campo gravitazionale, ma ad una qualsiasi altra forza conservativa F_i (ad esempio le forze intermolecolari stesse), che supporremo diretta verso la direzione x, nella (4), in luogo dell'energia potenziale E_p , si avrà la corrispondente energia potenziale E_i derivante dalla forza F_i , cioè:

$$E_i = -\int F_i \cdot dx.$$

In definitiva:

$$n = n_0 e^{-E_i / kT} \quad (5)$$

Il caso di azione di forze non conservative non lo prendiamo neanche in considerazione, poiché, in tal caso, non sarebbe neppure possibile pretendere l'equilibrio termico.

Per noi, l'equazione di Boltzmann (5) può ritenersi dimostrata e vogliamo ricordare ciò che tale equazione esprime: la probabilità di trovare molecole in una data disposizione spaziale varia esponenzialmente con l'opposto dell'energia potenziale di quella disposizione, diviso per kT.

Appendice 5: FISICA NUCLEARE.

Massa del protone m_p : $m_p = 1,67252 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; massa del neutrone m_n : $m_n = 1,67482 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

L'unità di massa atomica u è definita in modo tale che un atomo di carbonio $^{12}_6\text{C}$ abbia una massa esattamente pari a 12. La massa di un nucleo è inferiore alla somma delle masse dei suoi costituenti, in quanto parte della massa dei costituenti va in energia di legame. Poi, per ogni nucleo si può misurare la massa valutando la traiettoria dello stesso (ioni) quando è sottoposto a campi elettrici e magnetici (con spettrografi). Il neutrone libero ha un tempo di dimezzamento pari a 12 min: $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$; l'antineutrino è necessario poiché e^- e p^+ partono da un lato e dunque, per la conservazione della qdm, dall'altro lato deve partire una qualche particella, ossia appunto l'antineutrino $\bar{\nu}$.

Di tutti i nuclei conosciuti, oltre 250 sono stabili, mentre altri 1100 sono instabili.

Z = numero di protoni (numero atomico), N =numero di neutroni ed $A=Z+N$ =numero di massa.

Nei nuclei leggeri $Z \sim N$, mentre in quelli più pesanti $N > Z$. Ciò ha una spiegazione che verrà fornita più avanti.

Considerando sia il nucleo che i nucleoni come delle sfere, si ha: $V = (\frac{4}{3} \pi r_0^3) A = \frac{4}{3} \pi R_0^3$, con r_0

raggio di un nucleone ed R raggio del nucleo, da cui: $R = r_0 A^{1/3}$ (1)

(formula utile per ricavare il raggio dei nuclei a partire dal numero di massa) e si è rilevato che:

$r_0 \cong (1,2 \div 1,4) \text{ fm} = (1,2 \div 1,4) 10^{-15} \text{ m}$ (1 fm = 1 fermi). Noi considereremo sempre il valore 1,4 .

-Energia elettrostatica del nucleo:

si consideri un sottile guscio sferico del nucleo; esso avrà carica: $dQ = \rho dV = 4\pi R^2 dR \rho$ e la carica

totale è: $Q = \rho V = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho$; per l'energia potenziale di tale guscio, si ha:

$dE_{Pot} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{QdQ}{R} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} QdQ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{4}{3} \pi R^3 \rho 4\pi R^2 dR \rho = \frac{4\pi\rho^2}{3\epsilon_0} R^4 dR$ e per il potenziale totale:

$$E_{Pot} = \int_0^R dE_{Pot} = \frac{4\pi\rho^2}{3\epsilon_0} \int_0^R R^4 dR = \frac{4}{15} \frac{\pi\rho^2}{\epsilon_0} R^5 = \frac{3}{20} \frac{1}{\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \rho\right)^2 = \frac{3}{5} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{R} = \boxed{\frac{3}{5} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{R}} = E_{Pot} \quad (2)$$

Modello di nucleo a GOCCIA LIQUIDA:

-formula semiempirica della massa:

$$M = Zm_p + (A - Z)m_n - b_1 A + b_2 A^{2/3} + b_3 Z^2 A^{-1/3} + b_4 (A - 2Z)^2 A^{-1} + b_5 A^{-3/4} \quad (3)$$

con (in eV): $b_1 = 14 \text{ MeV}$, $b_2 = 13 \text{ MeV}$, $b_3 = 0,58 \text{ MeV}$, $b_4 = 19,3 \text{ MeV}$ e:

$b_5 = -33,5 \text{ MeV}$ se A e Z sono pari

$b_5 = 0 \text{ MeV}$ se A è dispari

$b_5 = 33,5 \text{ MeV}$ se A è pari e Z è dispari

Per giustificare la (3), si osserva che una prima stima della massa è appunto data dai primi due termini, ossia dalla somma delle masse dei protoni e dei neutroni.

Tenendo poi conto della energia di legame per nucleone, essendo i nucleoni in numero A , si avrà un termine $-b_1 A$. L'aver considerato che per ogni nucleone l'energia di legame è b_1 è troppo, poiché non tutti i nucleoni sono circondati da altri nucleoni; ad esempio, tale obiezione vale per i nucleoni superficiali. Si è dunque tolto troppo con $-b_1 A$ e allora bisogna correggere con l'aggiunta di una quantità proporzionale appunto alla superficie del nucleo e la superficie è proporzionale ad R^2 , ma per la (1) essa è proporzionale ad $A^{2/3}$. Da qui il termine $b_2 A^{2/3}$.

Inoltre, l'energia elettrostatica del nucleo, che per la (2) vale: $E_{Pot} = k \frac{Z^2}{R}$, contribuisce ad aumentare la massa del nucleo della quantità E_{Pot}/c^2 e tenendo inoltre conto della (1), si ha:

$$\Delta m = \frac{E_{Pot}}{c^2} = k \frac{Z^2}{c^2 R} = k \frac{Z^2}{c^2 (r_0 A^{1/3})} = b_3 Z^2 A^{-1/3}, \text{ avendo cos\`i giustificato anche il termine in } b_3.$$

Se in un nucleo ci sono pi\`u neutroni che protoni, o viceversa, per il Principio di Esclusione di Pauli, trattandosi di fermioni, la loro copresenza rende la situazione pi\`u articolata e quindi l'energia del nucleo risulta aumentata. Si aggiunge dunque un termine proporzionale alla disparit\`a di numero (N-Z), cio\`e: $b_4 (N-Z)^2 A^{-1} = b_4 (A-2Z)^2 A^{-1}$.

Infatti, in Appendice 7 (vedere la (A-2.5)) abbiamo dimostrato che per l'energia cinetica totale dei

nucleoni si ha: $U = \frac{16\pi V (2m^3)^{1/2}}{5h^3} \varepsilon_F^{5/2}$ e sempre in Appendice 7 si ha che:

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}, \text{ da cui: } U = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}. \text{ Adesso, nel nucleo}$$

abbiamo N neutroni e Z protoni, che condividono il medesimo volume V e non facendo differenza tra le masse dei due nucleoni, si ha:

$$U = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \frac{(N^{5/3} + Z^{5/3})}{V^{2/3}} \text{ ed essendo } V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 A, \text{ segue che:}$$

$$U = \frac{3}{40} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{2/3} \frac{h^2}{mr_0^2} \frac{(N^{5/3} + Z^{5/3})}{A^{2/3}} = const \frac{(N^{5/3} + Z^{5/3})}{A^{2/3}} \text{ in cui: } const = \frac{3}{40} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{2/3} \frac{h^2}{mr_0^2} \cong$$

$\cong 3,75 \cdot 10^{-12} J = 23,4 MeV$. Adesso, essendo che $A=N+Z$, definiamo $D=N-Z$, da cui:

$N=1/2(A+D)$ e $Z=1/2(A-D)$ e infine: $N = \frac{1}{2} A (1 + \frac{D}{A})$ e $Z = \frac{1}{2} A (1 - \frac{D}{A})$ e tornando ad U, si

ha: $U = 2^{-5/3} const \cdot A [(1 + \frac{D}{A})^{5/3} - (1 - \frac{D}{A})^{5/3}]$; usando adesso lo sviluppo di Taylor:

$(1+x)^n = 1 + nx + \frac{1}{2} n(n-1)x^2 + \dots$ e ricordando altres\`i che la quantit\`a D/A \`e piccola rispetto alla

unit\`a, segue che: $(1 + \frac{D}{A})^{5/3} = 1 + \frac{5}{3} \frac{D}{A} + \frac{5}{9} \frac{D^2}{A^2} + \dots$ e $(1 - \frac{D}{A})^{5/3} = 1 - \frac{5}{3} \frac{D}{A} + \frac{5}{9} \frac{D^2}{A^2} - \dots$ e per U

si ha dunque: $U = 2^{-2/3} const \cdot A (1 + \frac{5}{9} \frac{D^2}{A^2} + \dots) = 2^{-2/3} const \cdot A + 2^{-2/3} const \frac{5}{9} \frac{(N-Z)^2}{A} + \dots =$

$= 2^{-2/3} const \cdot A + b_4 \frac{(N-Z)^2}{A} + \dots$. Il primo termine in A pu\`o essere conglobato all'interno di b_1

nella (3), mentre il secondo termine pu\`o essere proprio quello in b_4 , sempre nella (3) e

$b_4 = 2^{-2/3} const \frac{5}{9} = 8,19 MeV$ \`e poco pi\`u di 1/3 del valore ufficiale accettato per b_4 che abbiamo

fornito pi\`u sopra, scaturente peraltro dai risultati sperimentali, ma visto il grado di approssimazione utilizzato, ci si pu\`o ritenere comunque soddisfatti.

Per ultimo, essendo che, sempre per il Principio di Esclusione di Pauli, i fermioni possono appaiarsi a due a due, con spin antiparallelo, allora se A e Z sono pari, si avranno 0 nucleoni spaiati e dunque meno energia deve essere apportata per la copresenza (E negativa), mentre se A \`e dispari si avr\`a solo un nucleone spaiato; per ultimo, se A \`e pari e Z \`e dispari, allora sia N che Z saranno dispari e si

avranno due nucleoni spaiati (un protone ed un neutrone) e dunque più energia dovrà essere apportata per la copresenza; tutto ciò è espresso da b_5 , precedentemente esposto, nel termine $b_5 A^{-3/4}$, dove si è trovata sperimentalmente la dipendenza da $A^{-3/4}$ appunto. Allora, per la (3), l'energia di legame media per nucleone è data ovviamente da $Zm_p + (A-Z)m_n$ meno M , moltiplicata poi per c^2 per ottenere appunto energia e poi divisa per il numero di nucleoni, ossia A :

$$E_{ave} = \frac{[Zm_p + (A-Z)m_n - M]c^2}{A} = c^2 b_1 - c^2 b_2 A^{-1/3} - c^2 b_3 Z^2 A^{-4/3} - c^2 b_4 (A-2Z)^2 A^{-2} - c^2 b_5 A^{-7/4} \quad (4)$$

Il grafico della (4) è quello che segue:

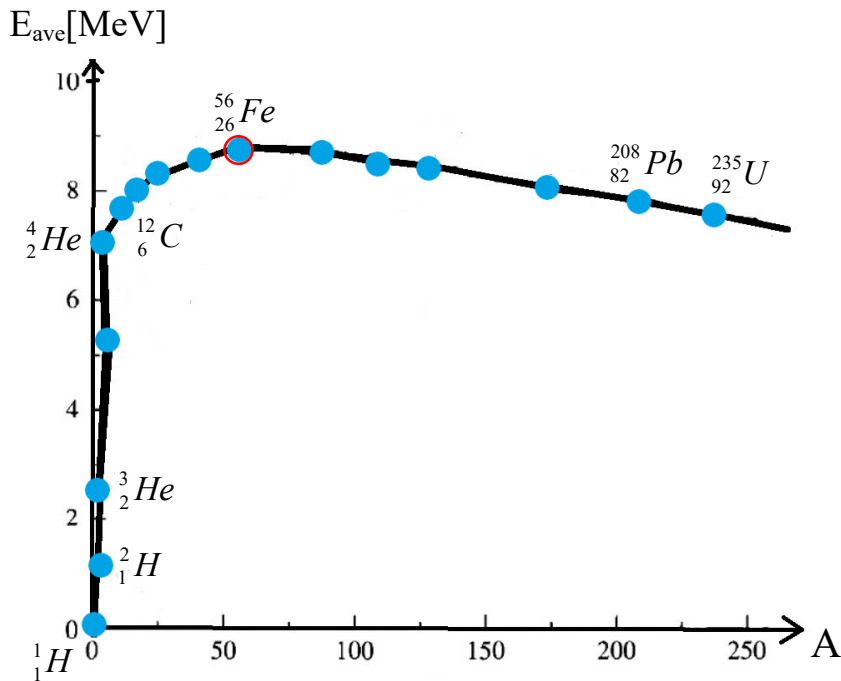


Fig. 1.

Si vede dunque che l'energia massima, di massima stabilità, è quella del ferro e sia andando verso destra che verso sinistra l'energia diminuisce, dunque sia scindendo nuclei più pesanti (fissione) che fondendo nuclei più leggeri (fusione) si libera energia, giungendo, al massimo, sempre al ferro, che ha energia di legame elevata. Infatti, stelle con nucleo in ferro hanno esaurito definitivamente la loro attività nucleare.

-Rapporto tra Z ed N :

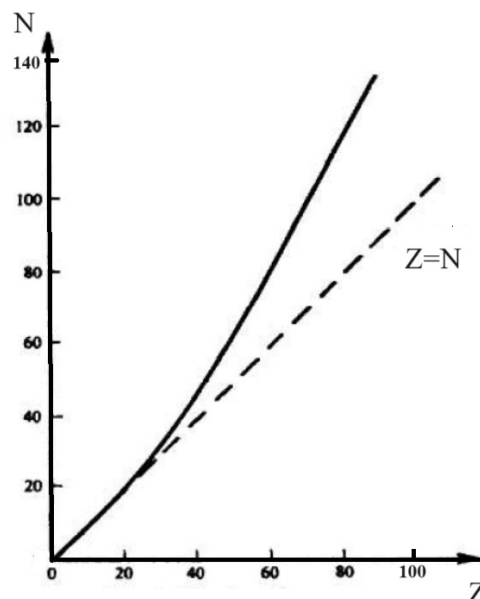


Fig. 2.

Prendiamo la (3) e moltiplichiamola per c^2 , ottenendo:

$$Mc^2 = [Zm_p + (A-Z)m_n]c^2 - b_1c^2A + b_2c^2A^{2/3} + b_3c^2Z^2A^{-1/3} + b_4c^2(A-2Z)^2A^{-1} + b_5c^2A^{-3/4}.$$

Valutiamo ora l'energia di legame:

$$E_b = [Zm_p + (A-Z)m_n]c^2 - Mc^2 = b_1c^2A - b_2c^2A^{2/3} - b_3c^2Z^2A^{-1/3} - b_4c^2(A-2Z)^2A^{-1} - b_5c^2A^{-3/4} =$$

$$= a_1A - a_2A^{2/3} - a_3Z^2A^{-1/3} - a_4(A-2Z)^2A^{-1} - a_5A^{-3/4};$$

considerando ora un b_5 medio=0 (visto il range in cui b_5 si trova), si ha:

$$E_b = a_1A - a_2A^{2/3} - a_3Z^2A^{-1/3} - a_4(A-2Z)^2A^{-1} \quad (5)$$

Per Z bassi, nei nuclei si ha approssimativamente che $Z=N$, mentre al crescere di Z il numero di neutroni N tende ad essere superiore a Z . Infatti, il nucleo più stabile con un dato numero di massa A costante ($A=N+Z$) è quello che ha il valore massimo della energia di legame, ed il massimo lo si ottiene annullando la derivata della (5) rispetto a Z :

$$\frac{\partial E_b}{\partial Z} = 0 = -2a_3ZA^{-1/3} + 4a_4(A-2Z)A^{-1}, \text{ da cui:}$$

$$Z = \frac{A}{2 + \frac{a_3}{2a_4}A^{2/3}} = \frac{A}{2 + \frac{c^2b_3}{2c^2b_4}A^{2/3}} = \frac{A}{2 + \frac{b_3}{2b_4}A^{2/3}} = \boxed{\frac{A}{2 + 0,0150A^{2/3}}} = Z \quad (6)$$

che riproduce il noto grafico di Fig. 2. Infatti, per piccoli A , il secondo termine a denominatore è trascurabile e si ottiene $Z=A/2=(N+Z)/2$, ossia: $Z=N$.

-Radioattività:

-decadimento α : ${}_{92}^{238}U \rightarrow {}_{90}^{234}Th + {}_2^4\alpha$, ${}_2^4\alpha$ è un nucleo di elio con velocità di circa 20.000 km/s. La radiazione α è ionizzante, ma poco penetrante (solo alcuni cm nell'aria).

-decadimento β^- : (decadimento del neutrone libero in 15 min) $n \rightarrow p + e^- (\beta) + \bar{\nu}$

esempio: ${}_{92}^{239}U \rightarrow {}_{93}^{239}Np + {}_{-1}^0e^- (\beta) + \bar{\nu}$; la velocità degli elettroni β è $v \approx c$ ed essi sono ionizzanti, ma meno delle particelle α .

Di regola, un nuclide si decompone o solo per β o solo per α , tranne che, ad esempio, per l'attinio-227 (1,2% di β).

-decadimento β^+ : esso è caratterizzato dall'emissione di un positrone e^+ ; esempio:

$${}_{7}^{12}N \rightarrow {}_{6}^{12}C + e^+ + \nu \quad (\nu \text{ è il neutrino})$$

-radiazione γ : il nuovo nucleo formatosi in seguito ad un decadimento è spesso eccitato ed esso rilascia poi la sua energia emettendo fotoni γ ($\lambda=(10^{-1} \div 10^{-3})\text{\AA}$). γ attraversa notevoli spessori di Pb. Altri tipi di radioattività meno comuni sono l'emissione di positrone, già vista (ma solo da nuclei artificiali) e la cattura elettronica di un e^- del guscio K, accompagnata dalla emissione di raggi X, dopo che il posto lasciato vacante viene rioccupato; esempio: $e^- + {}_4^7Be \rightarrow {}_3^7Li + \nu$.

-Legge delle Trasformazioni Radioattive:

$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$, con λ costante di decadimento ed il segno $-$ perché i nuclei N , col decadimento, vanno a diminuire nel tempo. Infatti, dN sarà ben proporzionale al tempo ed a N . Integrando la precedente, si ottiene: $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$. Calcoliamo il tempo di dimezzamento θ : $\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda \theta}$, da

$$\text{cui: } \theta = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (7)$$

La vita media di un nucleo radioattivo è $T_m = 1/\lambda$; infatti, se si prende un campione N_0 e si attende

che decadano tutti i nuclei, si avrà: $T_m = \frac{\int_{N_0}^0 t dN}{\int_{N_0}^0 dN} = -\frac{1}{N_0} \int_{N_0}^0 t dN$ ed essendo che: $N = N_0 e^{-\lambda t}$, ne

discende che: ($N=N_0 \rightarrow t=0$ e $N=0 \rightarrow t=\infty$):

$$T_m = -\frac{1}{N_0} \int_{N_0}^0 t dN = -\frac{1}{N_0} \int_0^\infty t (-\lambda N_0 e^{-\lambda t} dt) = \lambda \int_0^\infty t e^{-\lambda t} dt = \lambda \left(\frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{1}{\lambda} .$$

La maggior parte dei nuclei radioattivi ha $N > 80$.

Esistono tre famiglie radioattive (vedere Fig. 3):

1) U-238 ($\theta = 4,5 \times 10^9$ anni)

2) U-235 ($\theta = 7,1 \times 10^8$ anni)

3) Th-232 ($\theta = 1,4 \times 10^{10}$ anni)

Tutte e tre queste serie terminano col piombo Pb.

L'unità di misura della radioattività è il curie [Ci] ; il Ci è l'attività di un preparato in cui si verificano $3,7 \times 10^{10}$ disintegrazioni al secondo ($\frac{dN}{dt} = 3,7 \cdot 10^{10}$). (Esso è anche l'attività di 1g di

^{226}Ra .) Valendo la (7) ed essendo che per il $^{66}_{28}\text{Ni}$: $\theta = 54,6 \text{ h} = 1,9656 \times 10^5 \text{ s}$, allora per la (7) appunto

si ha: $\lambda = \frac{0,693}{\theta} = 3,526 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e allora $\left| \frac{dN}{dt} \right| = 3,7 \cdot 10^{10} = |\lambda N| = 3,526 \cdot 10^{-6} N$, da cui:

$N = 1,05 \cdot 10^{16}$ nuclei (che danno 1 Ci). Essendo che 1 kmol di Ni sono 66 kg e contiene un numero $N_A = 6,022 \times 10^{26}$ di particelle, allora:

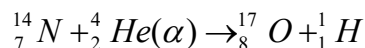
$$\frac{66 \text{ kg}}{6,022 \cdot 10^{26}} = \frac{x}{1,05 \cdot 10^{16}} \rightarrow x = 1,15 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \text{ (tale massa di Ni dà 1 Ci). L'inverso di } x \text{ dà l'Attività}$$

Specifica "a": $a = 8,7 \times 10^8 \text{ Ci/kg}$. Essendo, per la precedente proporzione, che:

$$x = \frac{A \cdot 1,05 \cdot 10^{16}}{N_A} = \frac{A \cdot 3,7 \cdot 10^{10}}{\lambda N_A}, \text{ allora: } a = \frac{\lambda N_A}{A \cdot 3,7 \cdot 10^{10}} .$$

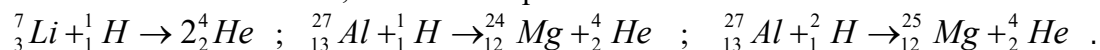
Nel sistema SI si usa invece il bequerel [Bq], corrispondente ad 1 disintegrazione/s.

-Prima reazione nucleare indotta (Rutherford 1919):

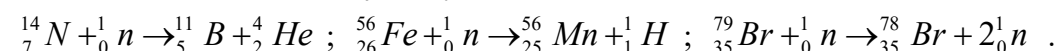


Per degli N troppo elevati (e dunque per degli Z elevati, al di sopra dell'argo) ordinariamente non si hanno più reazioni con le α a causa della repulsione coulombiana.

-Reazioni nucleari indotte, ottenute con protoni e deuteroni:

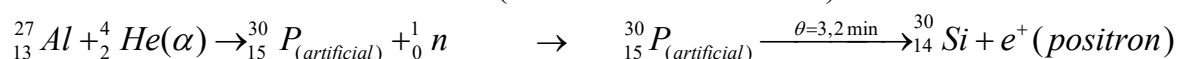


-Reazioni nucleari provocate da neutroni: (i neutroni li otteniamo bombardando berillio con particelle α $^9_4\text{Be} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{12}_6\text{C} + ^1_0\text{n}$)



A volte un neutrone viene assorbito: $^{197}_{79}\text{Au} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{198}_{79}\text{Au} + \gamma$.

-Primo caso di radioattività artificiale (I. ed M-J Curie - 1934):



Fissione Nucleare:

Bombardamento con neutroni lenti (termici $\rightarrow T=300K \rightarrow kT=0,026eV$) ; quelli veloci possono essere rallentati da un moderatore. Per l'avvio, il controllo e l'arresto del reattore, vi sono barre moderatrici (o di controllo) estraibili. I neutroni termici hanno forti probabilità di produrre altre fissioni.

“Combustibili” naturali: U-235 (che è lo 0,7% di tutto l'uranio naturale).

“Combustibili” artificiali: U-233 e Pu-239 .

I prodotti della fissione hanno un N che varia tra 70 e 160; si ha il picco di maggiore probabilità per N=95 e 140. Per ogni nucleo vengono emessi circa 2,5 neutroni.

Esempi con U-235: ${}_{92}^{235}U + n \rightarrow {}_{56}^{142}Ba + {}_{36}^{91}Kr + 3{}_0^1n$; ${}_{92}^{235}U + n \rightarrow {}_{51}^{133}Sb + {}_{41}^{101}Nb + 2{}_0^1n$;

${}_{92}^{235}U + n \rightarrow {}_{54}^{139}Xe + {}_{38}^{95}Sr + 2{}_0^1n$.

I prodotti sono a loro volta radioattivi, poiché $N/Z=1,55$, come l'U-235 che li ha generati e allora decadono tramite β ; ad esempio:

${}_{54}^{139}Xe \xrightarrow{\beta} {}_{55}^{139}Cs \xrightarrow{\beta} {}_{56}^{139}Ba \xrightarrow{\beta} {}_{57}^{139}La_{(stable)}$, ${}_{38}^{95}Sr \xrightarrow{\beta} {}_{39}^{95}Y \xrightarrow{\beta} {}_{40}^{95}Zr \xrightarrow{\beta} {}_{41}^{95}Nb \xrightarrow{\beta} {}_{42}^{95}Mo_{(stable)}$.

La perdita di massa che accompagna la fissione è lo 0,09% della massa iniziale.

Il Fattore di Moltiplicazione K è il rapporto tra il numero di fissioni di una generazione di neutroni ed il numero di fissioni di quella precedente; se K diventa >1 , si ha la reazione a catena; $K>1$ quando si supera il volume critico, ovvero la massa critica; con $K=2$ l'esplosione avviene in $10^{-6}s$.

Nelle centrali nucleari si usa spesso l'uranio naturale, ma solo il 235 è attivo, mentre al 238 accade

quanto segue: ${}_{92}^{238}U + {}_0^1n \rightarrow {}_{92}^{239}U + \gamma$, ma ${}_{92}^{239}U \xrightarrow{\beta} {}_{93}^{239}Np + \beta$ e poi: ${}_{93}^{239}Np \xrightarrow{\beta} {}_{94}^{239}Pu + \beta$

(autofertilizzazione); ${}_{94}^{239}Pu$ è fissile (!) e con un $\theta=24.000$ anni.

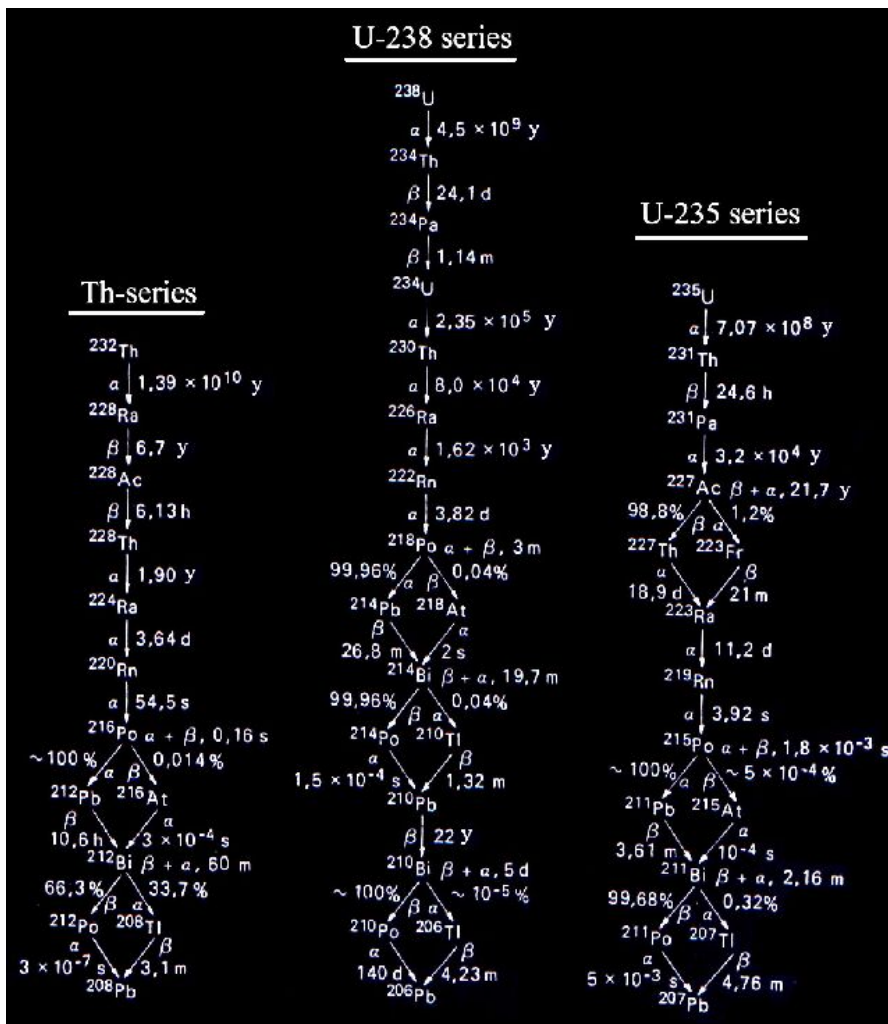


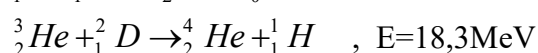
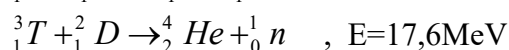
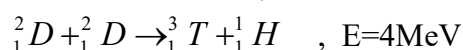
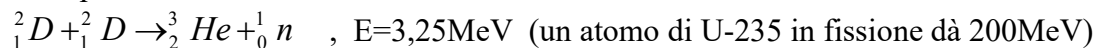
Fig. 3: Le tre serie (famiglie radioattive).

Fusione Nucleare:

Nella fusione nucleare la perdita di massa è dello 0,6%. Sono necessari 100 milioni di gradi per far avvicinare i nuclei tra loro. Ancor oggi è difficile realizzare la fusione controllata. Quella incontrollata invece è relativamente semplice (bomba H), dove la T necessaria la si raggiunge tramite una preesplosione atomica tradizionale, di fissione.

Il deuterio D, in natura, è lo 0,015% di tutto l'idrogeno, dunque negli oceani ce n'è tantissimo.

Esempi di reazioni di fusione:



L'utilizzo del trizio è più conveniente, rispetto al deuterio, ma esso, così come l'idrogeno comune, dà problemi di stoccaggio di lungo periodo, in quanto trafila facilmente dalle valvole dei contenitori e dunque va prodotto in loco utilizzando i neutroni prodotti dalle reazioni stesse di fusione o quelli prodotti da una centrale ausiliaria a fissione, per effettuare un bombardamento neutronico di isotopi del litio, che permette di ottenere appunto trizio.

Curiosità: elementi con uno Z pari, come carbonio ed ossigeno, sono più abbondanti perché scaturiscono dalle reazioni nucleari nelle stelle, dove è presente elio (Z pari) e la fusione di nuclei con Z pari dà nuclei con Z sempre pari. Inoltre, visto che i neutroni non vengono respinti dai nuclei, poiché neutri, sono facilmente assorbiti da questi ultimi, incrementando A, e inoltre possono decadere dando protoni; ciò permette, nei vari processi stellari, compresi quelli di formazione delle supernove, di giungere al ferro e su fino all'uranio. Lo stesso fenomeno di creazione di elementi pesanti in seguito al rapido bombardamento di neutroni è stato osservato negli anni 50 con i test sulle esplosioni di bombe atomiche. Nessun nucleo con A= 5 oppure 8 è mai stato osservato in natura. Abbondanza elementi nell'universo: 1)- ${}^1\text{H}$ (~75%), 2)- ${}^4\text{He}$ (~25%), 3)- ${}^{16}\text{O}$, 4)- ${}^{12}\text{C}$.

Datazione tramite meteoriti: semplificando un po', al momento della formazione dell'uranio (235 e 238) dopo l'esplosione della supernova che ha dato poi origine al nostro sistema solare, il rapporto tra le concentrazioni di U-235 ed U-238 era:

$$\left. \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right|_{\text{initial}} = 1,65; \quad \text{infatti, dalla Fig. 3 si nota che l' } {}^{235}\text{U} \text{ decade in un isotopo del piombo } {}^{207}\text{Pb},$$

mentre l' ${}^{238}\text{U}$ decade in un isotopo del piombo ${}^{206}\text{Pb}$, mentre il piombo comune, che non è mai cambiato in concentrazione sin dalla sua formazione, è il ${}^{204}\text{Pb}$. Allora, se ad esempio in un cristallo di zircone, si misurano le concentrazioni di ${}^{235}\text{U}$, ${}^{238}\text{U}$, ${}^{204}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$ e ${}^{206}\text{Pb}$, allora:

$${}^{235}\text{U}_i = {}^{235}\text{U}_f + {}^{207}\text{Pb} \quad \text{e} \quad {}^{238}\text{U}_i = {}^{238}\text{U}_f + {}^{206}\text{Pb}, \quad \text{da cui è appunto scaturito che:}$$

$$\left. \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right|_{\text{initial}} = 1,65. \quad (\text{se vi è torio, allora si può misurare anche il } {}^{208}\text{Pb})$$

Le costanti di decadimento, come rilevabile anche dai dati fin qui forniti, sono:

$$\lambda_{235} = 0,97 \cdot 10^{-9} \text{ year}^{-1} \quad \text{e} \quad \lambda_{238} = 0,15 \cdot 10^{-9} \text{ year}^{-1}. \quad \text{Ad oggi però, sulle meteoriti, si riscontra:}$$

$$\left. \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right|_{\text{final}} = 0,0072 \quad \text{ed essendo, per quanto detto nelle pagine precedenti, che} \quad U_f = U_i e^{-\lambda t},$$

$$\text{segue che:} \quad \frac{{}^{235}\text{U}_f}{{}^{238}\text{U}_f} = \frac{{}^{235}\text{U}_i}{{}^{238}\text{U}_i} e^{-t(\lambda_{235} - \lambda_{238})}, \quad \text{ossia:} \quad 0,0072 = 1,65 e^{-0,82 \cdot 10^{-9} t}, \quad \text{da cui:}$$

$0,0072 = 1,65e^{-0,82 \cdot 10^{-9} t}$ e infine: $t = \frac{10^9}{0,82} \ln\left(\frac{1,65}{0,0072}\right) = 6,627 \cdot 10^9 \text{ years}$ che è proprio l'età accreditata per il sistema solare.

Datazione tramite carbonio-14 (1946): il carbonio-14 (a.m.=14,003241), nella nostra atmosfera, è un'eccezione e viene continuamente prodotto nell'alta atmosfera (troposfera e stratosfera, tra i 9 ed i 15 km), dalla collisione tra neutroni generati dai raggi cosmici e gli atomi di azoto dell'atmosfera, tanto che il carbonio-14 è una parte non indifferente del carbonio contenuto nella CO_2 in atmosfera; ${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$.

Le piante, tramite la fotosintesi, acquisiscono carbonio dall'atmosfera, tramite appunto la CO_2 . Gli animali, invece, lo fanno nutrendosi di piante. Quando un organismo muore, cessa dunque di assumere ${}^{14}_6\text{C}$ e l'isotopo ${}^{14}_6\text{C}$ nel suo organismo inizia a decadere in ${}^{14}_7\text{N}$ con tempo di dimezzamento θ di 5.730 (± 40) anni. Misurando dunque la concentrazione di ${}^{14}_6\text{C}$ in un organismo morto, si riesce a capirne l'età fino a 60.000 anni indietro; ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}e + \bar{\nu}_e$ (via β).

In atmosfera, si ha: $\frac{{}^{14}_6\text{C}}{{}^{12}_6\text{C}} = 1,3 \cdot 10^{-12}$; allora:

$${}^{14}_6\text{C}_{\text{reperto}} = {}^{14}_6\text{C}_{\text{alla_sua_morte}} e^{-\lambda_{\text{C-14}} t} = 1,3 \cdot 10^{-12} \cdot {}^{12}_6\text{C} \cdot e^{-\lambda_{\text{C-14}} t}, \text{ e } \lambda_{\text{C-14}} = \frac{0,693}{\theta} = 3,84 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}, \text{ da}$$

$$\text{cui: } \boxed{t = \frac{1}{\lambda_{\text{C-14}}} \ln\left(\frac{1,3 \cdot 10^{-12} \cdot {}^{12}_6\text{C}}{{}^{14}_6\text{C}_{\text{reperto}}}\right)}.$$

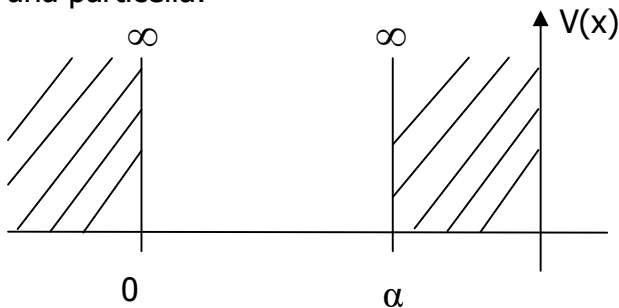
Appendice 6: I Fermioni e l'energia.

Considerando i nucleoni (fermioni) come confinati ovviamente in uno spazio limitato, considereremo una potential box con all'interno un'onda stazionaria che segue l'Equazione di Schrodinger.

Sappiamo dalla meccanica quantistica che $p = \hbar k$ ed $E = \frac{p^2}{2m} + V$, da cui:

$$p^2 = 2m(E - V) \text{ e poi si ha l'Eq. di Schrodinger: } \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0.$$

Ora, in una potential box, con V infinito al di fuori della box e zero all'interno, si ha, per una particella:

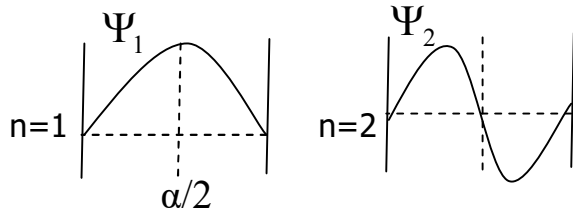


$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2Em}{\hbar^2}\Psi = 0. \text{ Quest'ultima ammette soluzioni della forma:}$$

$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, ma $\Psi(x) = 0$ per $x=0, \alpha$, per cui $A=-B$ e dunque:

$$\Psi(x) = 2iA \sin kx = C \sin kx \quad \text{e} \quad \Psi(\alpha) = C \sin k\alpha = 0 \rightarrow k\alpha = n\pi \rightarrow k = \frac{n\pi}{\alpha}$$

$$p = \hbar k = \frac{n\pi}{\alpha} \hbar, \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m\alpha^2} \quad \text{e} \quad \Psi_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi x}{\alpha}\right)$$



Per ultimo, per una questione di normalizzazione ad uno della probabilità, si ha:

$$\int_0^\alpha |\Psi_n|^2 dx = 1 = C^2 \int_0^\alpha \sin^2\left(\frac{n\pi x}{\alpha}\right) dx = C^2 \frac{1}{2} \alpha = 1, \quad \text{da cui:} \quad \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\alpha}} \sin\left(\frac{n\pi x}{\alpha}\right).$$

Ora, in tre dimensioni, per una scatola di lati a, b, c , si ha:

$$p_x = \frac{\pi\hbar}{a} n_1, \quad p_y = \frac{\pi\hbar}{b} n_2, \quad p_z = \frac{\pi\hbar}{c} n_3,$$

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right),$$

$$\Psi = C' \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \sin \frac{n_3 \pi z}{c}. \quad \text{Ora, nel caso di un cubo:}$$

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} k^2; \quad \text{si possono avere } k \text{ identici per diversi valori di}$$

n_1, n_2 ed n_3 . L'ordine di degenerazione di k e, quindi, di E , lo chiamiamo g .

$k^2 = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$ è l'equazione di una sfera e noi consideriamo ovviamente solo l'ottante con n_1, n_2 ed n_3 positivi. Se, ad esempio, n_1, n_2 ed n_3 possono valere solo 1, ossia se si ha (1,1,1), allora si ha un solo stato, ossia appunto (1,1,1), mentre se ad esempio n_1 può valere sia 1 che 2, allora si avranno due stati; perciò il numero di stati totale è dato da $n_1 \times n_2 \times n_3$, ossia dal volume. Dunque, il numero di stati $N(E)$ con energia compresa tra 0

$$\text{ed } E \text{ è: } N(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi k^3 \right) = \frac{\pi}{6} V \left(\frac{2mE}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} E^{3/2}, \quad (\text{A-1.1})$$

dove $V=a^3$. Si presti poi attenzione al fatto che prima si usa $\hbar$ ($\hbar$ segnata= $\hbar/2\pi$) e poi h normale. Per avere invece il numero di stati con energia tra 0 e dE , si deriva la (A-1.1):

$$dN(E) = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE \stackrel{\text{def}}{=} g(E) dE, \quad \text{sicché}$$

$$g(E) = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} \quad (\text{A-1.2})$$

è il numero di stati possibili per unità di energia all'energia E ($=p^2/2m$ e $dE/dp=p/m$).
Se definiamo ora $g(p)$ tale che $dN=g(p)dp=g(E)dE$, si avrà: $g(p)=g(E)dE/dp=4\pi Vp^2/h^3$.
Analogamente,

$$g(f) = g(p) \frac{dp}{df} = \frac{4\pi V f^2}{c^3}, \quad (\text{A-1.3})$$

poiché $p=h/\lambda$ e $\lambda=c/f$, da cui: $p=hf/c$.

Appendice 7: STATISTICA QUANTISTICA - LEGGE DI DISTRIBUZIONE DI FERMI-DIRAC:

n_i particelle nel livello E_i
(g_i boxes (da 1 particella), al massimo, nel livello E_i) - n_i ≤ g_i



| confine di divisione tra i boxes, a causa della quantizzazione

● Particella presente

○ Particella assente

(una, al massimo, in ogni box, a causa del P. di Esclusione di Pauli)

Essa si riferisce a particelle che obbediscono al Principio di Esclusione di Pauli; ad ogni livello E_i possono essere contenute n_i particelle ed n_i può valere, al massimo, g_i, valore oltre il quale il Principio di Esclusione di Pauli viene violato. La prima particella in E_i la si pone in uno degli stati consentiti g_i; la seconda nei rimanenti (g_i - 1) e così via; allora, per

la probabilità totale si ha preliminarmente: $g_i(g_i - 1) \dots (g_i - n_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)!}$; si deve

poi ovviamente dividere per n_i!, per la scambiabilità e permutabilità delle n_i particelle. Quindi:

$$P = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (\text{e ricordando che } N = \sum_i n_i \rightarrow \sum_i dn_i = 0,$$

$$U = \sum_i n_i E_i \rightarrow \sum_i E_i dn_i = 0 \quad \text{e} \quad \ln x! = x \ln x - x).$$

$$\ln P = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)]; \quad -d(\ln P) = \sum_i [\ln n_i - \ln (g_i - n_i)] dn_i = 0$$

Abbiamo dunque le seguenti tre identità: $\sum_i [\ln n_i - \ln (g_i - n_i)] dn_i = 0$, $\sum_i dn_i = 0$ e

$\sum_i E_i dn_i = 0$ e risolviamo con il Metodo dei Moltiplicatori di Lagrange, ossia uniamole

combinandole linearmente: $\sum_i (\ln n_i - \ln (g_i - n_i) + \alpha + \beta E_i) dn_i = 0$, ossia:

$$\ln n_i - \ln (g_i - n_i) + \alpha + \beta E_i = 0, \quad \text{ossia ancora:} \quad \frac{n_i}{(g_i - n_i)} = e^{-\alpha - \beta E_i}, \quad \text{cioè:}$$

$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1}$. Adottiamo ora il risultato utilizzato per Maxwell-Boltzmann, ossia:

$\beta = 1/kT$ e definiamo altresì: $\varepsilon_F = -\alpha kT$ (Energia di Fermi). Segue che:

$n_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - \varepsilon_F)/kT} + 1}$ (a livello discreto). A livello continuo, $g_i \rightarrow g(E)dE$, per cui:

$$\boxed{\frac{dn}{dE} = \frac{g(E)}{e^{(E - \varepsilon_F)/kT} + 1}} \quad (\text{Legge di Distribuzione di Fermi-Dirac}) \quad (\text{A-2.1})$$

Notiamo ora che $\lim_{T \rightarrow 0} e^{(E_i - \varepsilon_F)/kT} = 0$, se $(E_i - \varepsilon_F) < 0$, e vale

∞ , se $(E_i - \varepsilon_F) > 0$. Perciò, per $T \rightarrow 0$, $\rightarrow E_i = \varepsilon_F$ sono livelli completamente occupati ($n_i = g_i$), mentre gli altri sono completamente vuoti ($n_i = 0$). Per $T=0$ non sono permessi livelli ad energia nulla, come in Maxwell-Boltzmann; ε_F è l'Energia di Fermi e θ_F è la Temperatura di Fermi ($\theta_F = \varepsilon_F/k$). In ogni caso, quando $T \neq 0$, con $E_i = \varepsilon_F$ si ha che $n_i = g_i/2$, ossia una probabilità del 50%.

Gas di nucleoni:

Ricordiamo ora la (A-1.2), ossia: $g(E) = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2}$; ora abbiamo un $g(E)$ doppio a causa della diversa orientazione degli spin e quindi la (A-2.1) diviene:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{8\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{E^{1/2}}{e^{(E - \varepsilon_F)/kT} + 1} \quad (\text{A-2.2})$$

Riguardo ora il numero di nucleoni per unità di volume ($\times 1/V$), abbiamo che:

$$n[m^{-3}] = \int_0^E g(E) dE = \frac{8\pi (2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^E E^{1/2} dE = \frac{16\pi (2m^3)^{1/2}}{3h^3} E^{3/2} \quad (\text{A-2.3})$$

Adesso, se n_0 è il numero TOTALE di nucleoni per unità di volume, in corrispondenza di esso si ha che $E = \varepsilon_F$, poiché dicemmo che per $T=0$ gli $E_i = \varepsilon_F$ sono completamente occupati, da cui, per la (A-2.3):

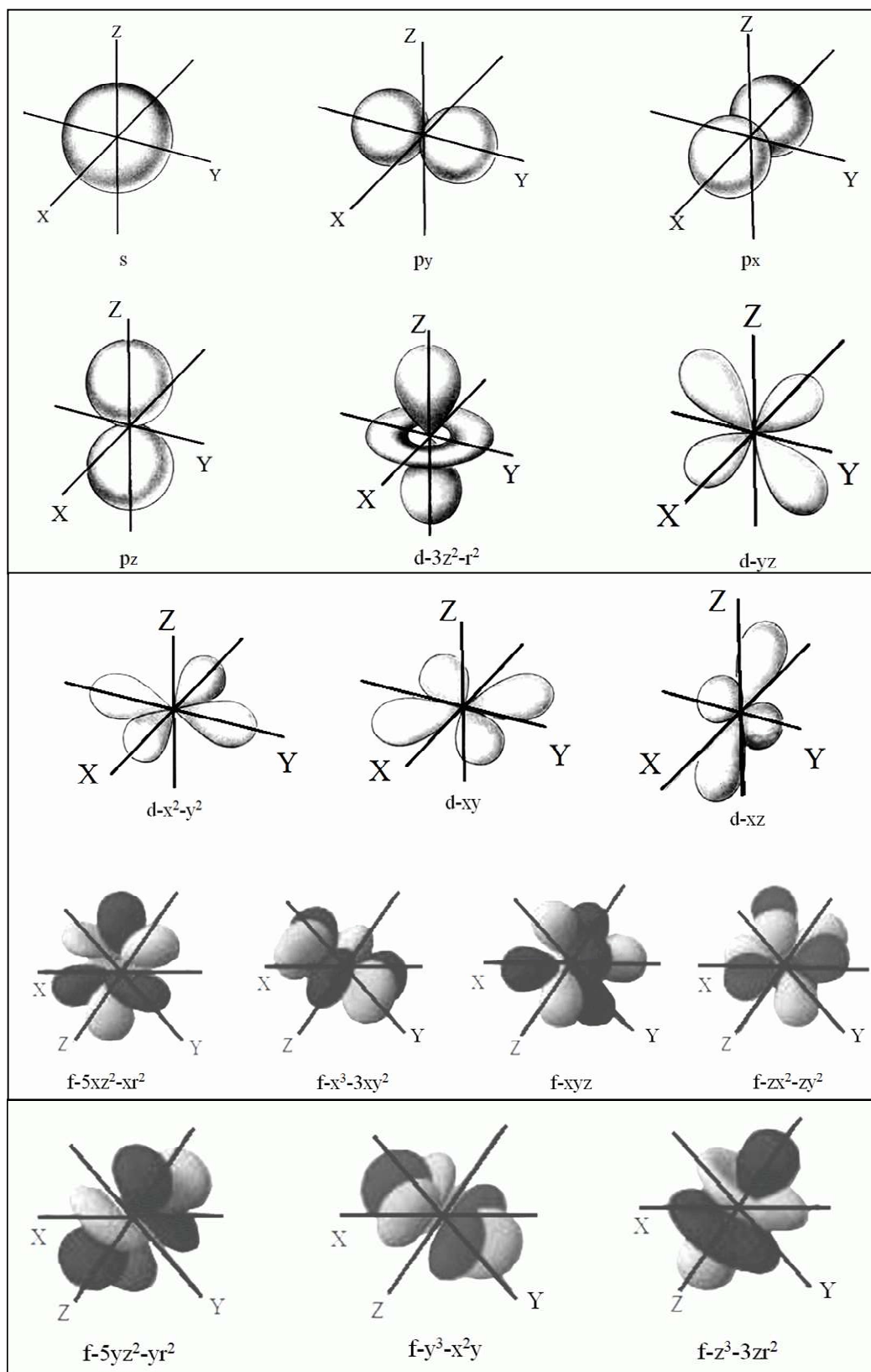
$$n_0[m^{-3}] = \frac{16\pi (2m^3)^{1/2}}{3h^3} \varepsilon_F^{3/2} \quad (\text{A-2.4})$$

ossia: $\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{2/3}$. Valutiamo ora l'energia totale E_{TOT} di N fermioni a temperature

bassissime: $T \sim 0 \rightarrow \frac{1}{e^{(E - \varepsilon_F)/kT} + 1} \sim 1$, poi: $U = \int E dn = \int E \frac{dn}{dE} dE$ e per la (A-2.2) e la (A-

$$\begin{aligned} 2.4): U &= \int_0^{\varepsilon_F} E \frac{dn}{dE} dE = \int_0^{\varepsilon_F} E \frac{8\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE = \frac{8\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^{\varepsilon_F} E^{3/2} dE = \\ &= \frac{16\pi V (2m^3)^{1/2}}{5h^3} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = U. \end{aligned} \quad (\text{A-2.5})$$

Appendice 8: Orbitali atomici.



La funzione d'onda che descrive tali orbitali è la seguente:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \phi_{E,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Essa è in coordinate sferiche (r, θ, φ) , in quanto, come verrà spiegato successivamente, tali coordinate sono più maneggevoli di quelle cartesiane (xyz) . Tale equazione verrà dimostrata più

sotto. Cominciamo col ricordare che la forma degli orbitali ci viene fornita da $Y_l^m(\theta, \varphi)$ poichè tramite quest'ultima sappiamo come la probabilità di trovare l'elettrone varia spostandosi in alto e in basso e a destra e sinistra (θ, φ) . La funzione $\phi_{E,l}(r)$ invece ci dice solo come la probabilità varia, muovendosi radialmente (r) (ma tenendo fermi (θ, φ)) e dunque se aumenta o diminuisce di intensità, permettendoci, al massimo, di puntinare più o meno intensamente l'orbitale, lungo r.

E non dimentichiamo poi che la vera probabilità non è $\Psi(r, \theta, \varphi)$, ma più precisamente $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$

Ecco i primi valori di Y:

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad Y_2^0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad Y_2^{\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm i2\varphi},$$

da cui, ricordando, con Eulero, che $e^{\pm i\varphi} = \cos \varphi \pm i \sin \varphi$, ed esplicitando per ognuno dei valori di m e notando conseguentemente intorno a quale asse si sviluppa la simmetria: (ad esempio, se non compare φ allora la simmetria è intorno a z, al variare di θ)

$$s = Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad p_z = Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad p_x = Y_1^{+1} \propto \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot \cos \varphi, \quad p_y = Y_1^{-1} \propto \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot \sin \varphi,$$

$$d_{3z^2-r^2} = Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad d_{xz} = Y_2^{\pm 1} \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi,$$

$$d_{yz} = Y_2^{\pm 1} \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi, \quad d_{x^2-y^2} = Y_2^{\pm 2} \propto \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi,$$

$$d_{xy} = Y_2^{\pm 2} \propto \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi.$$

Riguardo i più complessi orbitali f, valgono ovviamente ragionamenti simili, che lasciamo come esercizio per il lettore. Si vede dunque che, variando θ e φ , vengono descritti i relativi orbitali, con le forme illustrate nelle figure qui sopra. $Y_0^0 = s = 1/\sqrt{4\pi}$ è una costante, dunque abbiamo una sfera ("r"=const)...

premessa sul valor medio di un operatore:

ricordiamo che con (Ψ, Ψ) intendiamo la seguente espressione: $\int \Psi^*(\vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t) d^3x$, che vale dunque 1 per Ψ normalizzate.

Parliamo di probabilità P come funzione dello spazio (x o $\vec{x}$) e proporzionale al modulo quadro della funzione d'onda:

$$P \propto |\Psi(\vec{x}, t)|^2 = \Psi(\vec{x}, t) \Psi^*(\vec{x}, t), \text{ dove } \Psi^*(\vec{x}, t) \text{ è la complessa coniugata di } \Psi(\vec{x}, t)$$

(i scambiato con -i). Volendo poi valutare il valor medio (nello spazio) per un operatore F, possiamo utilizzare il concetto di media pesata, dove appunto il peso valutato in ogni punto dello spazio, dove si effettua la media, è allora $\Psi(\vec{x}, t) \Psi^*(\vec{x}, t)$:

$$\langle F \rangle = (\Psi, F\Psi) = \int \Psi^*(\vec{x}, t) F\Psi(\vec{x}, t) d^3x$$

premessa sui commutatori fondamentali:

si definisce commutatore dell'operatore A con l'operatore B: $[A, B] = AB - BA$. Ora, nel caso A e B siano semplici numeri, il commutatore sarà nullo, ma se essi sono invece degli operatori, allora può essere diverso.

Per i commutatori fondamentali, abbiamo:

$$[x_i, x_j] = x_i x_j - x_j x_i = 0 \quad (x = \text{posizione})$$

$$[p_i, p_j] = (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i})(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}) - (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j})(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}) = 0, \text{ (vedemmo che } p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \text{)}.$$

$$[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij};$$

infatti, immaginando di applicare il commutatore ad un operatore ausiliario φ generico:

$$[x_i, p_j]\varphi = x_i(-i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}) - (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j})(x_i \varphi) = -i\hbar x_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} + i\hbar \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \varphi + i\hbar x_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} = i\hbar \delta_{ij} \varphi$$

con δ_{ij} che è la Delta di Kronecker, e vale 0 se $i \neq j$ e 1 se $i = j$. Infatti, essendo x_i e x_j ortogonali e linearmente indipendenti (come lo sono x , y e z), si ha proprio $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$.

Riguardo invece il commutatore $[t, E]$: (ricordando che $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$)

$$[t, E]\varphi = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(t\varphi) = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} - i\hbar \frac{\partial t}{\partial t} \varphi - i\hbar t \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -i\hbar \varphi \text{ e dunque: } [t, E] = -i\hbar$$

premessa sulle equazioni agli autovalori e sugli scarti:

così come x_i è una determinata posizione su un determinato asse (ad esempio, $x_1=x$, $x_2=y$, $x_3=z$), così pure Ψ_i è un determinato stato i , inteso come componente i di una funzione d'onda Ψ , magari di uno spazio ad infinite dimensioni ($i=\text{infinito}$).

Se esistono stati "i" in cui un operatore F (che può essere anche semplicemente un numero reale f) ha un ben definito valore, allora evidentemente si ha:

$\langle F \rangle_i = f_i$. F sarebbe una "osservabile", evidentemente. Ricordiamo poi la definizione di scarto

quadratico medio ΔF per F e richiediamo che esso si annulli: $\Delta F = \sqrt{\langle F^2 \rangle_i - \langle F \rangle_i^2} = 0$. Definiamo

altresì lo "scarto semplice" Δ_F : $\Delta_F = F - \langle F \rangle_i$. Si ha allora che:

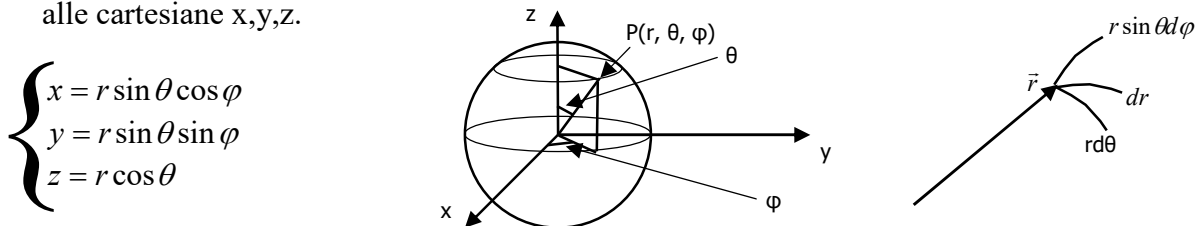
$$\langle \Delta_F^2 \rangle_i = \langle (F - \langle F \rangle_i)^2 \rangle_i = \langle F^2 \rangle_i + \langle F \rangle_i^2 - 2\langle F \rangle_i \langle F \rangle_i = \langle F^2 \rangle_i - \langle F \rangle_i^2 = (\Delta F)^2. \text{ Ora, la richiesta qui}$$

sopra, secondo cui: $\Delta F = 0$, si traduce in quanto segue: $\langle \Delta_F^2 \rangle_i = 0 = (\Psi_i, \Delta_F^2 \Psi_i) = 0$. Essendo poi F un'osservabile, dunque hermitiana ($F^* = F$) anche Δ_F sarà hermitiano, e allora potremo scrivere:

$\langle \Delta_F^2 \rangle_i = (\Psi_i, \Delta_F^2 \Psi_i) = (\Delta_F \Psi_i, \Delta_F \Psi_i) = \int |\Delta_F \Psi_i|^2 d\xi = 0$, da cui: $\Delta_F \Psi_i = 0$, ossia: $F \Psi_i = f_i \Psi_i$, che è l'equazione agli autovalori per F .

premessa sulle coordinate sferiche

Lavoreremo in coordinate sferiche (ρ, θ, φ) poiché così le cose si semplificano di molto, rispetto alle cartesiane x, y, z .



φ varia tra 0 e 2π , mentre θ varia tra 0 e π .

Infatti, come esempio, sul piano polare l'equazione del cerchio centrato nell'origine è $\rho = R$ (indipendentemente da θ e φ), mentre in coordinate cartesiane si parte dalla equazione implicita $x^2 + y^2 = R^2$, da cui, per il primo quadrante xy , si ha:

$$y = \sqrt{R^2 - x^2} \quad (\text{ben più complicata}) \quad (1)$$

nonchè, per calcolare l'area del cerchio, in coordinate polari si considera la coroncina di spessore $d\rho$ a distanza ρ dal centro, la cui area è $dA = 2\pi\rho \cdot d\rho$ e si integra tra 0 ed R, ottenendo:

$A = 2\pi \int_0^R \rho \cdot d\rho = \pi R^2$, mentre, lavorando in coordinate cartesiane, dovrei integrare la (1) tra 0 ed R per avere un quarto di A (area sottesa), da cui:

$$A = 4 \int_0^R \sqrt{R^2 - x^2} dx = 4 \left[\frac{x\sqrt{R^2 - x^2}}{2} + \frac{R^2}{2} \arcsin \frac{x}{R} \right]_0^R = \pi R^2, \quad (\text{lavoro leggermente più complicato}).$$

Ma passiamo adesso alla forma degli orbitali ed al capire perché essi sono così e perché sono proprio quanti sono.

Cambio di coordinate da cartesiane a sferiche. Sappiamo che:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (2) \quad \begin{cases} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ \varphi = \arctg \frac{y}{x} \\ \theta = \arccos \frac{z}{r} \end{cases} \quad \begin{matrix} (3) \\ (4) \\ (5) \end{matrix}$$

$$\text{e dunque: } \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (7) \quad \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (8)$$

$$\text{Differenziamo ora la (3): } r dr = x dx + y dy + z dz \quad (9)$$

$$\text{Differenziando invece la (4): } d\varphi = -\frac{y}{x^2 + y^2} dx + \frac{x}{x^2 + y^2} dy \quad (10)$$

(genericamente: $\partial \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz$) e differenziando la (5):

$$-\sin \theta d\theta = -\frac{zx}{r^3} dx - \frac{zy}{r^3} dy + \left(\frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \right) dz. \quad (11)$$

(il $-\frac{1}{\sin \theta}$, poi portato a 1° membro, sarebbe la derivata dell'arccos)

Tenendo ora conto delle (2) e delle (9), (10), e (11), si ha:

$$\begin{cases} \frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \\ \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \\ \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta \end{cases} \quad \begin{matrix} (12) \\ (13) \\ (14) \end{matrix} \quad \begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} (15) \\ (16) \\ (17) \end{matrix}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r} \end{cases} \quad \begin{matrix} (18) \\ (19) \\ (20) \end{matrix}$$

Infatti, riguardo il primo sistema, ad esempio la (12) sarebbe la (9) con $dy=dz=0$ e considerando che per ottenere x devo prima moltiplicare r per $\sin\theta$ per proiettarlo sul piano xy , ottenendo la proiezione r_p e poi tale proiezione va moltiplicata per $\cos\varphi$ per ottenere appunto x . In altre parole, la

(9) con $dy=dz=0$ ci dice che $\frac{dr}{dx} = \frac{x}{r}$, che altro non è che $(\sin\theta\cos\varphi)$ per il discorso di proiezioni

appena fatto. Riguardo invece il secondo sistema, la (15) sarebbe la (10) con $dy=0$ e sempre tenendo conto delle proiezioni di cui sopra.

Per ultimo, sul terzo sistema, la (18) sarebbe la (11) con $dy=dz=0$ e $(z=r\cos\theta)$ e $(x=r\sin\theta\cos\varphi)$.

Ricordiamo, per ultimo, gradiente e laplaciano in coordinate sferiche:

per definizione, si ha: $\text{grad}V = \nabla V = \frac{\partial}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{k}$; se ora usiamo le (6), (7) e (8) per

esprimere le $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ e $\frac{\partial}{\partial z}$ e poi raccogliamo tutti i termini contenenti $\frac{\partial}{\partial r}$, otteniamo:

$$\begin{aligned} (\nabla)_r &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} \hat{i} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} \hat{j} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} \hat{k} = \sin\theta\cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} \hat{i} + \sin\theta\sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} \hat{j} + \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} \hat{k} = \\ &= \frac{\partial}{\partial r} (\hat{i}\sin\theta\cos\varphi + \hat{j}\sin\theta\sin\varphi + \hat{k}\cos\theta) = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r}. \text{ Analogamente, } (\nabla)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \text{ e } (\nabla)_\varphi = \frac{1}{r\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \end{aligned}$$

da cui, riassumendo, le componenti del gradiente in coordinate sferiche:

$$(\nabla)_r = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r}, \quad (\nabla)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad \text{e} \quad (\nabla)_\varphi = \frac{1}{r\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Per giungere invece al laplaciano scalare, la definizione in coordinate cartesiane è:

$\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ e per calcolare ciascuno di questi addendi, innanzitutto si deriveranno ulteriormente le (6), (7) e (8) e le si utilizzeranno nell'espressione qui sopra per il laplaciano, ottenendo:

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

Il momento angolare nell'atomo

Vedemmo che $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ e $E = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$. Ora, riguardo il momento angolare $L=mvr$ sappiamo

che se una massa puntiforme m orbita a distanza r da un centro e lo fa con velocità v , si ha ($p=mv$):

$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, $L = r \times p = -i\hbar r \times \nabla$ (prodotto vettoriale) e visto che, ovviamente,

$$-i\nabla = \left(-i\frac{\partial}{\partial x}, -i\frac{\partial}{\partial y}, -i\frac{\partial}{\partial z}\right), \quad \text{allora:} \quad L_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \quad L_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right),$$

$$L_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \text{ e}$$

$$L^2 = \vec{L}\vec{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. \quad (21)$$

Considerando l'espressione qui sopra per L_z e considerando la (21) e le (12).....(20), si ottiene:

$$L_z = -i\hbar\left[r\sin\theta\cos\varphi\left(\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) - r\sin\theta\sin\varphi(\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \right.$$

$+ \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}]$, che si semplifica molto per eliminazioni reciproche degli addendi,

diventando: $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Analogamente, si ottengono le seguenti:

$$L_x = i\hbar(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}), \quad L_y = -i\hbar(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}) \text{ e finalmente, dalla (21)}$$

$$\text{calcoliamo: } L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (22)$$

L'ultima eguaglianza è dovuta allo sviluppo ovvio $\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$.

Per giungere alla (22), facciamo solo l'esempio del calcolo L_x^2 e si eseguano i prodotti uno ad uno, senza usare le formule fatte sul quadrato di a+b, ad esempio, visto che qui si ha a che fare con operatori:

$$\begin{aligned} L_x^2 &= i\hbar(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}) \cdot i\hbar(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}) = -\hbar^2(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \\ &+ \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}) = \\ &= -\hbar^2[\sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \sin \varphi \cos \varphi (1 + \operatorname{ctg}^2 \theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{ctg} \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \\ &- \sin \varphi \cos \varphi \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos^2 \varphi \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}] \end{aligned}$$

ed un'espressione simile per L_y^2 ed una cortissima per L_z^2 . Sommando il tutto, molti termini si uniranno od elideranno, conducendoci appunto alla (22).

Si noti che $[\varphi, L_z] = i\hbar$.

Riguardo l'operatore energia cinetica T, vedemmo che $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ e $T = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$, ma abbiamo

anche dimostrato che: $\Delta = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$ e confrontando tale relazione con la (22), si vede che:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}, \text{ da cui:}$$

$$p^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L^2}{r^2} = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}, \quad (23)$$

avendo denominato $p_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$, dopo aver sviluppato la derivata di un prodotto: $\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})$.

Equazione di Schrodinger dell'atomo

Siamo ovviamente in un campo di forze a simmetria centrale generato dal nucleo, dunque:

$$V(\vec{r}) = V(r), \quad H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(r), \quad p^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \text{ e, per Schrodinger, } H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \text{ ossia:}$$

$$\frac{1}{2m}(p_r^2 + \frac{L^2}{r^2})\Psi + V(r)\Psi = E\Psi, \text{ cioè:}$$

$$r^2[p_r^2 + 2m(V(r) - E)]\Psi(\vec{r}) = -L^2\Psi(\vec{r}), \quad (24)$$

$$\text{con, ricordiamolo, } L^2 = -\hbar^2(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}) = -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \text{ctg}\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}).$$

Cerchiamo soluzioni della (24) del tipo a variabili separate: $\Psi(\vec{r}) = \Phi(r)Y(\theta, \varphi)$; sostituendo nella (24) e denominando con $R = r^2[p_r^2 + 2m(V(r) - E)]$ il fattore f(r) della (24) stessa, si ha:

$$R\Phi(r)Y(\theta, \varphi) = -L^2\Phi(r)Y(\theta, \varphi), \text{ da cui:}$$

$$R\Phi(r) = -\Phi(r)\frac{L^2Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)} \quad (25)$$

e possiamo denominare: $\lambda = \frac{L^2Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)}$, che è palesemente costante rispetto ad r, in quanto sia Y che L^2 non dipendono da r. Si ha:

$$L^2Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi), \quad (26)$$

che è l'equazione agli autovalori per L^2 . Come già detto, le $Y(\theta, \varphi)$ ci daranno informazioni concrete sulla forma degli orbitali, mentre l'altra funzione in r, ossia la $\Phi(r)$, che anche espliciteremo, ci dirà solo quanto alta è la probabilità di trovare l'elettrone nell'orbitale, allontanandosi dal centro od avvicinandosi al centro lungo r, a parità di θ e φ .

Bene, esplicitando la (26), si ha:

$$\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial\theta^2} + \text{ctg}\theta\frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial\varphi^2} + \frac{\lambda}{\hbar^2}Y(\theta, \varphi) = 0$$

Per una questione di comodità, che sarà più evidente in seguito, poniamo $\lambda = \hbar^2\nu(\nu+1)$, con ν ovviamente altrettanto costante come λ , da cui:

$$\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial\theta^2} + \text{ctg}\theta\frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial\varphi^2} + \nu(\nu+1)Y(\theta, \varphi) = 0. \quad (27)$$

Cerchiamo anche qui soluzioni a variabili disgiunte: $Y(\theta, \varphi) = A(\theta)B(\varphi)$; sostituendo nella (27):

$$A''B + \text{ctg}\theta A'B + \frac{1}{\sin^2\theta}AB'' + \nu(\nu+1)AB = 0. \text{ Moltiplicando ora entrambi i membri per } \frac{\sin^2\theta}{AB}:$$

$$\sin^2\theta\frac{A''}{A} + \sin\theta\cos\theta\frac{A'}{A} + \nu(\nu+1)\sin^2\theta + \frac{B''}{B} = 0. \quad (28)$$

Per una questione dimensionale, si vede subito che deve essere $\frac{B''}{B} = \text{const}$, in quanto $\frac{B''}{B}$ è l'unico ad essere funzione solo di φ , mentre gli altri addendi sono funzioni della sola θ . Perciò, considerando anche che Y è periodica rispetto all'angolo φ , possiamo scrivere: $\frac{B''}{B} = -m^2$ (con

$B(\varphi) = e^{im\varphi}$ ed $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Tra l'altro, avendo già dimostrato che $L_z = -i\hbar\partial/\partial\varphi$ ed applicando L_z a $B(\varphi)$, si ha: $L_z B(\varphi) = -i\hbar\partial/\partial\varphi e^{im\varphi} = \hbar m e^{im\varphi} = \hbar m B(\varphi)$, che è un'equazione agli autovalori per L_z , da cui il riferimento ad L_z del numero quantico m. Inserendo l'espressione trovata per B''/B nella (28), si ha: $\sin^2\theta A'' + \sin\theta\cos\theta A' + [\nu(\nu+1)\sin^2\theta - m^2]A = 0$. Ponendo ora:

$$\cos\theta = x, \text{ (da cui } \frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta}\frac{d}{dx} = -\sin\theta\frac{d}{dx}, \frac{d^2}{d\theta^2} = -\cos\theta\frac{d}{dx} + \sin^2\theta\frac{d^2}{dx^2}), \text{ si ha:}$$

$\sin^2 \theta (\sin^2 \theta \frac{d^2 A}{dx^2} - \cos \theta \frac{dA}{dx}) - \sin^2 \theta \cos \theta \frac{dA}{dx} + [\nu(\nu+1) \sin^2 \theta - m^2] A = 0$; dividendo infine per $\sin^2 \theta = 1 - x^2$, si ottiene:

$$(1-x^2) \frac{d^2 A}{dx^2} - 2x \frac{dA}{dx} + [\nu(\nu+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)}] A = 0 \quad (29)$$

detta Equazione differenziale di Legendre; essa ha tre singolarità (dette fuchsiane) in $x_0 = \pm 1$ (ed all'infinito). Quelle su $x_0 = \pm 1$ emergono dal "pericoloso" tendere a zero del denominatore di $\frac{1}{(1-x^2)}$ (mentre riguardo il punto all'infinito noi non ci interesseremo particolarmente).

Riscriviamo un attimo la (29) come segue:

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2) \frac{dA}{dx}] + [\nu(\nu+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)}] A = 0 \quad (30)$$

ed iniziamo col considerare il caso più semplice di $m=0$:

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2) \frac{dA}{dx}] + \nu(\nu+1) A = 0 \quad (31)$$

Cerchiamo una soluzione in forma di serie di potenze, del tipo:

$A(x) = x^s \sum_{n=0}^{+\infty} a_n x^n$ e sostituiamo nella (31):

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2) \frac{d}{dx} \sum_n a_n x^{n+s}] + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2) \sum_n a_n (n+s) x^{n+s-1}] + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

$$\frac{d}{dx}[\sum_n a_n (n+s) x^{n+s-1} - \sum_n a_n (n+s) x^{n+s+1}] + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

$$\sum_n a_n (n+s)(n+s-1) x^{n+s-2} - \sum_n a_n (n+s+1)(n+s) x^{n+s} + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

Ora, nella prima sommatoria, ribattezziamo n con $(n-2)$:

$$\sum_n a_{n+2} (n+s+2)(n+s+1) x^{n+s} - \sum_n a_n (n+s+1)(n+s) x^{n+s} + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

$$\sum_n [a_{n+2} (n+s+2)(n+s+1) - a_n (n+s+1)(n+s) + \nu(\nu+1) a_n] x^{n+s} = 0$$

$$a_{n+2} (n+s+2)(n+s+1) - a_n [(n+s+1)(n+s) - \nu(\nu+1)] = 0$$

$$a_{n+2} = a_n \frac{(n+s+1)(n+s) - \nu(\nu+1)}{(n+s+2)(n+s+1)}$$

La funzione A è limitata in $x=1$ (ossia $\theta=0$), dunque si deve prima o poi avere: $(n+s+1)(n+s) - \nu(\nu+1) = 0$ per non avere divergenza, con tutti i coefficienti a_n diversi da zero, e visto che n ed s sono interi, tale deve essere ν , che ora chiameremo l , da cui: $\lambda = \hbar^2 l(l+1)$.

Poi, dal momento che $+m$ e $-m$ giocano un ruolo di simmetria, si avrà: $-l \leq m \leq l$, o $|m| \leq l$.

Ci accorgiamo altresì (per sostituzione diretta) che è soluzione della (31) la seguente:

$$A_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (32)$$

così come è soluzione della (30) la seguente:

$$A_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l \quad (33)$$

Ad esempio, con $l=1$ ed $m=1$, la (33) diventa: $A_1^1(x) = -\frac{1}{2} (1-x^2)^{1/2} \frac{d^2}{dx^2} (x^2 - 1) = -\sqrt{1-x^2}$,

che sostituita appunto nella (30), ci dà $0=0$.

Ricordando ora che avevamo posto $Y(\theta, \varphi) = A(\theta)B(\varphi)$, si ha: $Y_l^m(\theta, \varphi) = A_l^m(\theta)B_m(\varphi)$

Valutiamo, tramite la (33), le prime $A_l^m(x)$: ($x = \cos \theta$)

$$A_0^0(x) = 1 = \text{const}, \quad A_1^0(x) = x = \cos \theta = \text{const} \cdot \cos \theta, \quad A_1^{\pm 1}(x) = -(1-x^2)^{1/2} = -\sin \theta = -\text{const} \cdot \sin \theta$$

e così via, ottenendo le Y delle pagine precedenti, che qui riportiamo: ($B_m(\varphi) = e^{im\varphi}$)

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad Y_2^0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad Y_2^{\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm i2\varphi}.$$

Ma come mai abbiamo quelle particolari costanti? ($\frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$, eccetera) Beh, la probabilità

massima in tutto lo spazio deve essere 1, da cui la normalizzazione ad 1. Allora, ad esempio per il caso di $Y_1^0(\theta, \varphi) = A_1^0(\theta)B_0(\varphi) = \text{const} \cdot \cos \theta \cdot e^{i0\varphi} = \text{const} \cdot \cos \theta = C_1^0 \cos \theta$, e considerando che, con riferimento alla figura sulle coordinate sferiche, l'angolo θ è spazzato da r , mentre l'angolo φ è spazzato dalla proiezione di r sul piano x-y, ossia da $r \sin \theta$, l'angolo solido infinitesimo $d\Omega$ è dato, come noto, dal rapporto tra la superficie sferica infinitesima dS ed r^2 , ossia:

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{rd\theta \cdot r \sin \theta d\varphi}{r^2} = d\varphi \sin \theta d\theta. \text{ Integriamo allora su tutto } \Omega \text{ ed imponiamo la probabilità}$$

massima pari ad 1: (θ varia tra 0 e π , mentre φ varia tra 0 e 2π)

$$\int_0^{4\pi} (Y_1^0)^*(\theta, \varphi) \cdot Y_1^0(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (C_1^0)^2 \cos^2 \theta d\varphi \sin \theta d\theta = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (C_1^0)^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta =$$

$$= -\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (C_1^0)^2 \cos^2 \theta d \cos \theta = -2\pi (C_1^0)^2 \int_0^\pi \cos^2 \theta d \cos \theta = -2\pi (C_1^0)^2 \left[\frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^\pi = \frac{4}{3} \pi (C_1^0)^2 = 1,$$

cioè: $\frac{4}{3} \pi (C_1^0)^2 = 1$, ossia: $C_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$, cioè proprio il coefficiente di Y_1^0 . Similmente,

$$\int_0^{4\pi} (Y_1^1)^*(\theta, \varphi) \cdot Y_1^1(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (C_1^1)^2 \sin^2 \theta \cdot e^{-i\varphi+i\varphi} d\varphi \sin \theta d\theta = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (C_1^1)^2 \sin^3 \theta d\theta =$$

$$= 2\pi (C_1^1)^2 \left[-\cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^\pi = \frac{8}{3} \pi (C_1^1)^2 = 1, \text{ cioè: } \frac{8}{3} \pi (C_1^1)^2 = 1, \text{ da cui: } C_1^1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}, \text{ ossia proprio}$$

il coefficiente di Y_1^1 . E così via.

E le forme degli orbitali sarebbero già giustificate così. Per completezza, visto che la soluzione completa della Equazione di Schrodinger dell'atomo è (vedi più sopra): $\Psi(\vec{r}) = \Phi(r)Y(\theta, \varphi)$, resta solo da dare una forma alla funzione puramente radiale $\Phi(r)$.

Ricordiamo qui la (25):

$$R\Phi_{nl}(r) = -\Phi_{nl}(r) \frac{L^2 Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)} = -\lambda \Phi_{nl}(r) = -\hbar^2 l(l+1) \Phi_{nl}(r) = r^2 \{p_r^2 + 2m[V(r) - E]\} \Phi_{nl}(r), \text{ ossia:}$$

$$-\hbar^2 l(l+1) \Phi_{nl}(r) = r^2 \{p_r^2 + 2m[V(r) - E]\} \Phi_{nl}(r), \text{ da cui:}$$

$$\frac{p_r^2}{2m} \Phi_{nl}(r) + [V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}] \Phi_{nl}(r) = E \Phi_{nl}(r) \text{ e ricordando anche la (26) e le successive}$$

espressioni per p_r , ossia: $p_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$, si ha:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \Phi_{nl}(r) + [V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}] \Phi_{nl}(r) = E \Phi_{nl}(r), \text{ ovvero:}$$

$$\Phi_{nl}''(r) + \frac{2}{r}\Phi_{nl}'(r) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \Phi_{nl}(r) = 0;$$

Considerando ora che $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$, si ha:

$$\Phi_{nl}''(r) + \frac{2}{r}\Phi_{nl}'(r) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \Phi_{nl}(r) = 0, \text{ ossia ancora (ricordando il raggio di}$$

Bohr $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ in App. 2): $\Phi_{nl}''(r) + \frac{2}{r}\Phi_{nl}'(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} E + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Phi_{nl}(r) = 0$ e ricordando

ora l'energia totale $E = -\frac{Z^2 e^4 m}{32\pi^2 n^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$ (vedere l'App. 2 e notare che abbiamo qui $\hbar = h/2\pi$ in luogo di h), si ha:

$$\Phi_{nl}''(r) + \frac{2}{r}\Phi_{nl}'(r) + \left[-\frac{Z^2 e^4 m^2}{16\pi^2 n^2 \epsilon_0^2 \hbar^4} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Phi_{nl}(r) = 0 \quad (34)$$

e ci accorgiamo che sono soluzioni della (34) le seguenti funzioni:

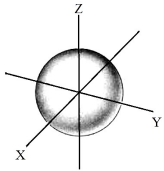
$$\Phi_{nl}(r) = \frac{1}{n} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right) \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \cdot e^{-Zr/a_0} \frac{1}{r} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{l+1} \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right), \quad (35)$$

(con $L_0^\alpha(x) = 1$ e $L_1^\alpha(x) = \alpha + 1 - x$, $L_n^\alpha(x) = \frac{1}{n!} e^x x^{-\alpha} \frac{d^n}{dx^n} [e^{-x} x^{n+\alpha}]$ Polinomi generalizzati di Laguerre). Esplicitandone un po':

$$\Phi_{10}(r) = \sqrt{\frac{Z}{a_0}} \frac{2Z}{a_0} e^{-Zr/a_0}, \quad \Phi_{20}(r) = \sqrt{\frac{Z}{8a_0}} \frac{Z}{a_0} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}, \quad \Phi_{21}(r) = \sqrt{\frac{Z}{24a_0}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r e^{-Zr/2a_0} \quad (36)$$

La normalizzazione è stata effettuata nel seguente modo: $\int_0^\infty r^2 |\Phi_{nl}(r)|^2 dr$, in quanto le funzioni Y

(vedi sopra) erano state normalizzate su $d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{r d\theta \cdot r \sin\theta d\varphi}{r^2} = d\varphi \sin\theta d\theta$, e per passare da $d\Omega$ a dV bisogna moltiplicare $d\Omega$ per $r^2 dr$, poichè $d\Omega \times r^2$ dà dS e $dS \times dr$ dà dV e dunque la parte rimanente della normalizzazione, ossia $r^2 dr$ la prende appunto $\Phi_{nl}(r)$ che è la funzione radiale. Come breve verifica, fate una prova per vedere che effettivamente la (35) è soluzione della (34); sostituite cioè una alla volta le (36) nella (34) (e rispettando, di volta in volta, i valori di n ed l) e vedrete che otterrete sempre $0=0$. Per finire, considerando ad esempio il caso dell'orbitale s ($n=1, l=0, m=0$),



esso è una sfera, in quanto la sua funzione $Y_l^m(\theta, \varphi) = Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$ è costante,

ossia non compaiono θ e φ , e quindi la probabilità "angolare" $P_a (\propto |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2)$ è indipendente da come mi oriento, ma la sua funzione radiale è

$\Phi_{nl}(r) = \Phi_{10}(r) = \sqrt{Z/a_0} (2Z/a_0) \cdot e^{-Zr/a_0}$, cioè una costante per un esponenziale,

dicendoci che la probabilità "radiale" $P_r (\propto |\Phi_{nl}(r)|^2)$ di trovare l'elettrone non è nella pellicina sottile della superficie sferica perfetta, ma che è diffusa, a nube, e va scemando con l'allontanarsi dal centro. **Funzione d'onda di Schrodinger dell'atomo:**

$\Psi(\vec{r}) = Y_l^m(x = \cos\theta, \varphi) \Phi_{nl}(r) = [A_l^m(x = \cos\theta) B_m(\varphi)] \Phi_{nl}(r)$, ossia:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{(-1)^m}{2^l n l!} \cdot \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right) \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} (1-x^2)^{|m|/2} \left[\frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \right] e^{im\varphi} \cdot e^{-Zr/a_0} \frac{1}{r} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{l+1} \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$



HOW MATTER WORKS

Leonardo Rubino

Abstract: How matter works.

Introduction.

How the human being learnt to know the matter.

Basic laws and intuitions of the pioneers of chemistry and physics.

The Ideal Gas Equation.

Again on methods to find the molecular weight.

The Periodic Table of the Elements (Mendeleev).

The structure of the atom and the discovery of the atomic nuclei.

Chemical bonds.

APPENDIXES

Appendix 1: Microscopic interpretation of thermodynamics quantities.

Appendix 2: The Bohr's atomic model.

Appendix 3: Links among all the wave functions.

Appendix 4: Boltzmann's Distribution Law.

Appendix 5: NUCLEAR PHYSICS.

Appendix 6: Fermions and energy.

Appendix 7: QUANTUM STATISTICS - THE FERMI-DIRAC'S DISTRIBUTION LAW.

Appendix 8: Atomic orbitals.

Introduction.

Here we will neglect the assumptions carried out by the ancient Greeks and also from others, on the four elements (stoicheion-στοιχεῖον) which build the cosmos, on the "atom" ect, as although they are rich in spirituality, they came mostly from the imagination, rather than from the scientific observations of the reality.

As an example, the fire, if we see it as made of its blades (of fire, indeed), is not an element, but it's made of various incandescent gases, so it's luminous. Water is a compound of two gases, the air is a mixture of gases and the earth, even more, is not at all a single element, at least under a chemical point of view.

In the personal opinion of the writer, it's much more interesting to analyze all the intuitions and the discoveries made (so far) by the pioneers of the chemistry and of the physics in the last centuries. By means of the formulation of their laws, we have been able, as an example, to evaluate the huge number of atoms and molecules in a given volume of matter (Avogadro number N_A), obviously without making a direct count, which even nowadays is impossible, and to evaluate mass and dimensions of a single atom, of a single molecule (mass of a given matter divided by N_A and volume of a given matter divided by N_A) and of the nucleons, although nowadays the "real" observation, under a microscope, of an atom is not fully possible and not even totally conceivable, on a quantum basis.

I think that what has been made by those pioneers is one of the highest examples on how the use of the scientific method by a human being could really bring to results and knowledge that, through a

direct and visual investigation, would have been impossible to be achieved. That's why I decided to treat such a subject, here, even though in a plainly rough way and by the purpose of one who writes in order to better understand and better enjoy all what has been found by those human minds, rather than teaching something to someone. And we are talking about marvellous human minds, those, which are clearly over the average.

And here I point out again the power of the scientific method, which is very clear into the discoveries I'm going to show in the following pages; such a scientific method could be more easily called the method of the obviousness and/or of the intellectual honesty and/or of the simplicity/spontaneousness of all those who want to see all the things as they show and not as they like they have to be.

In my personal opinion, I think that the use of the scientific method right after the fall of the Roman Empire, rather than a lot of centuries later, would have saved us from at least a dark period as that of the Middle Ages.

How the human being learnt to know the matter.

Basic laws and intuitions of the pioneers of chemistry and physics.

Lavoisier's Law:

The summation of the masses of the reacting substances is equal to the summation of the masses of the substances which are created in a chemical reaction.

Proust's Law of Definite Proportions (1799):

when elements react, this happens in well defined and constant proportions, so that the composition of a chemical compound does not depend on the method of preparation.

Example:

Carbon monoxide CO: 57,15% (mass) of Oxygen and 42,85% of Carbon

Oxygen/Carbon: 1,334

then:

Carbon dioxide CO₂: 72,73% of Oxygen and 27,27% of Carbon

Oxygen/Carbon: 2,667

from which: $1,334/2,667=1/2$!!!!

Dalton's Law of Multiple Proportions (1803):

the masses of a given element which, in different defined compounds, directly combine with the same mass of another element, are among them in a ratio which is given by integers, usually small.

Richter Law (1792):

quantities of elements which are chemically related to the same quantity of a third element, are equivalent among them.

Example:

- in water (H_2O), one part in weight of hydrogen combines with eight parts of oxygen
- in the lithium hydride, 1 of hydrogen with 7 of lithium
- in the lithium oxide, 7 of lithium with 8 of oxygen

Gay-Lussac's Law (1808) (or Law of the Simple Proportions, in volume):

when two gaseous substances react, the numbers which measure the volumes of them which combine are among them in a simple rational ratio. If also the produced substance is gaseous in that conditions, then the volume taken by it is to the volumes of every reacting substances in simple rational ratios.

Example:

volumes of hydrogen and oxygen which join to give water are under the ratio 2 to 1.
carbon monoxide-oxygen: 2 to 1
hydrogen-nitrogen: 3 to 1

Avogadro's Law: ($N_A = 6,022 \cdot 10^{26}$ molecules/kmol)

equal volumes of gases, under the same conditions of temperature and pressure, contain the same number of molecules.

Obviously, as the dimensions of nuclei and electrons are negligible with respect to those of the whole atoms and molecules, and being in a gas (easily compressible) the volume a variable quantity, then the Avogadro's Law determines a relationship among all gases.

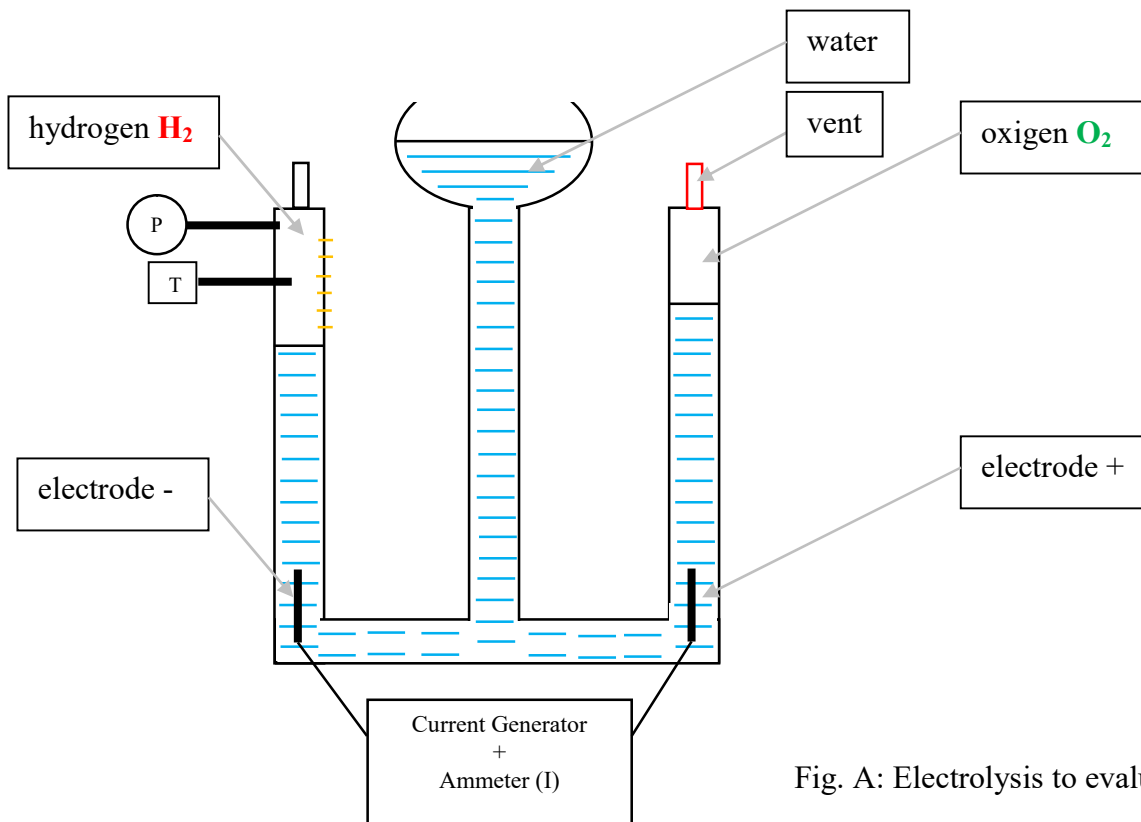


Fig. A: Electrolysis to evaluate N_A .

With reference to the above figure, in order to evaluate the Avogadro Number (constant), we carry out the electrolysis of water; in a molecule of H_2O , $\text{O}(-)$ will be attracted by the positive electrode

(anode), while H(+) from the negative one (cathode); then, in the left column, atoms of H will form and they will soon recombine in two by two, to give H₂. On the right side, O atoms will form and they also recombine to give O₂, but because of the vent, the oxygen will disperse into the air, while the H₂ will stay there and we will measure the volume, through a graduated scale, and also T and P. By imposing a current I for a time t, a charge Q=I x t will have flowed. Then, about the kmol of

hydrogen produced, according to the Ideal Gas Equation, we have: $n = \frac{PV}{RT}$; moreover, the number of electrons flowed will be: $N_e = \frac{Q}{e}$, where e is the charge of the electron. Moreover, we notice

that the flow of two electrons corresponds to the electrolysis of one molecule of water, as in H₂O we have 2 H⁺ and 1 O²⁻. The number of molecules of H₂ is: $N_{H_2} = nN_A$, so:

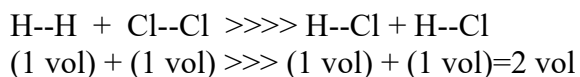
$N_{H_2} = \frac{N_e}{2} = \frac{Q}{2e} = \frac{It}{2e} = nN_A = \frac{PV}{RT} N_A$ and finally: $N_A = \frac{I \cdot t}{2e} \frac{RT}{PV}$, which yields indeed N_A as a function of quantities which are known or measurable.

Laws on ponderal ratios tell us that the quantity of atoms contained in a molecule is given by integers, usually small.

The Gay-Lussac's Law for the substances which combine in a gaseous state, tells us that the ratio between the volumes of the reacting substances is simple.

Then, we notice that also the ratio between the numbers of particles contained in equal volumes of gases must be simple, under the same conditions of t and p.

As an example, we know that 1 volume of H₂ combines with 1 volume of Cl₂ to give 2 volumes of hydrochloric acid HCl; that is:



If two volumes of gases have masses respectively M_t=Nm and M'_t=Nm', where N is the Avogadro number and m and m' are the masses of the single molecules, $\gg \gg M_t/M'_t = m/m'$.

Example: molecule of hydrogen (biatomic), molecular weight 2,016. At 0°C and 1 atm of pressure, we have that 1 litre of nitrogen has a mass of 1,25g and 1 litre of hydrogen 0,09g; then: 1,25/0,09=x/2,016 $\gg \gg x=28,0$, that is the molecular weight of the nitrogen.

Principle or rule of Cannizzaro:

The atomic weight of an element is identified by the number which represents the smallest quantity (in weight) of such an element, contained in a quantity (in weight) equal to the molecular weight of every compound of it.

Example: chlorine compounds

Chlorine compounds	A – Molecular weight found by the Avogadro's Law	B - % in weight of chlorine	AxB – Parts of chlorine
Hydrogen chloride	36,5	97,2	35,5
Phosgene	98,9	71,7	71
Cloroform	119,4	89,2	106,5
Dichlorethane	99,0	71,7	71
Methyl chloride	50,5	70,2	35,5
Carbon tetrachloride	153,8	92,2	142
	A	B (x%=x/100)	AxB

Values in the last column are multiples of 35,5.

Being such a number the smallest in the whole column and assuming that in an inspection of a large number of compounds of an element, at least in one of them there is (in its molecule) just one atom of chlorine (that is the case of the hydrogen chloride), 35,5 can be held as the atomic weight of chlorine.

The Dulong-Petit Law:

The atomic heat of solids is approximately 6,2. See also Appendix 1.

$$\text{ATOMIC HEAT} = \text{SPECIFIC HEAT} \times \text{ATOMIC WEIGHT} = 6,2$$

Also this law can be used for a rough evaluation of the atomic weight.

There are exceptions to the Dulong-Petit Law about some elements; all of them have a low atomic weight (<30) and a high melting temperature:

Beryllium (1280°C), Boron (approx. 2100°C), Carbon (3500°C), Silicon (1430°C).

Example of the silicon:

-40°C >>> A.W.=3,81

21,6°C >>> A.W.=4,75

86°C >>> A.W.=5,32

232,4°C >>> A.W.=5,68 approx. 6,2

kmol

The kmol is the number of kg of an element, or of a compound, which is equal to its molecular weight. The kg-atom, on the contrary, is that equal to the atomic weight.

According to Avogadro, in one kmol there are $6,022 \cdot 10^{26}$ molecules. As we already showed, such a number can be calculated starting from macroscopic quantities.

1 kmol of carbon = 12 kg of carbon

Weight of an atom of carbon = $12 / 6,022 \cdot 10^{26} = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ (**for the mass of the proton, or of the neutron**, we just divide again by 12 and we get: $\cong 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$).

Valence:

very simply, the valence is needed to indicate the number of external atoms which can combine with an atom of a given element.

Example: (compounds of the hydrogen)

Hydrofluoric acid HF (F is univalent)

Water H₂O (O is bivalent)

Ammonia NH₃ (N is trivalent)

Methane CH₄ (C is tetravalent)

Boyle's Law:

For an ideal gas, we have that at a constant temperature: $(PV)_{T=\text{const}} = K$ (constant).

So, the PV graph is a hyperbola.

Laws of Volta and Gay-Lussac:

For a gas, we have that:

$$\text{at a constant pressure: } (V_t)_P = V_{0^\circ\text{C}}(1 + \alpha t) \quad (1.1)$$

$$\text{and at a constant volume: } (P_t)_V = P_{0^\circ\text{C}}(1 + \alpha t) \quad (1.2)$$

where $\alpha = 1/273$ for all gases and V_t and P_t are supposed at the generic temperature t .

The (1.1) and (1.2) stand first of all because they can be held as the Taylor's development (truncated) of the functions $V(t)$ and $P(t)$.

Moreover, here is reminded the absolute temperature in kelvin: $T[K] = 273,15 + t[^\circ\text{C}]$

The Ideal Gas Equation

$PV = nRT$. R is the Universal Constant of gases and its value is $8314 \text{ J}/(\text{kmol K})$

proof:

a generic equation is like $f(V,P,T)=0$. Moreover, a kmol of gas is a quantity of gas equal to the molecular weight of the gas itself and at $T=273,15\text{K}=0^\circ\text{C}$ and $P_0=101.325 \text{ Pa}=1 \text{ atm}$, its volume is $V_0=22,414\text{m}^3$. Now, let us consider the following change $AC + CB$, like in figure 1.1:

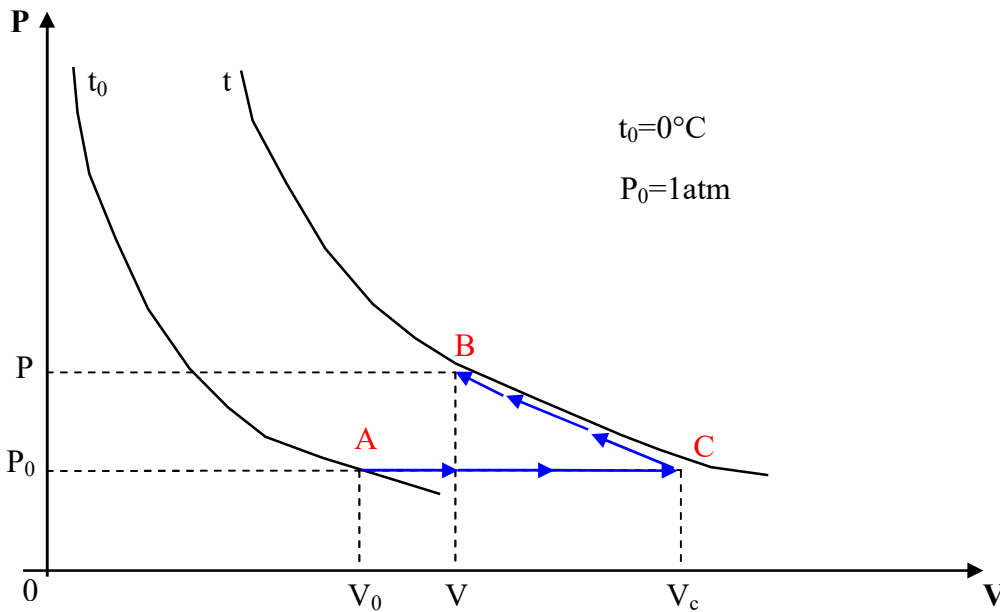


Fig. 1.1: Changes for the proof of the gas equation.

We have two isotherms, at $t_0=0^\circ\text{C}$ and t , over which the Boyle's Law holds.

On isotherm t , about points B and C, we can write, according to Boyle, that:

$PV = P_0V_c$, while, according to Volta and Gay-Lussac, about points A and C, we can write that:

$$(PV = P_0V_c) = P_0 V_0(1 + \alpha t) = P_0 V_0(1 + \frac{1}{273,15}t) = P_0 V_0(\frac{273,15+t}{273,15}) = \frac{P_0 V_0}{273,15}T \quad (1.3)$$

Now, for n kmol of gas, each with a volume $v_0=22,414\text{m}^3$, we have:

$V_0=n v_0=n 22,414\text{m}^3$, and so, for the (4.3), we definitively have:

$$PV = n \frac{P_0 v_0}{273,15} T = \boxed{nRT = PV} \quad (\text{Equation of ideal gases})$$

where $R = \frac{P_0 v_0}{273,15} = \frac{101.325 \times 22,414}{273,15} = 8314 \frac{J}{K \cdot kmol}$ (Universal constant of gases).

The Real Gases Equation (of Van Der Waals):

$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$; a and b can change from gas to gas; then, we can see that they added to P and V small corrective quantities)

Again on methods to find the molecular weight.

Preamble on the Partial Pressure:

If we have x gases, non reacting one another, into a volume V, then we can understand what actually happens, that is:

$PV = (n_1 + n_2 + \dots + n_x)RT$, so every gas gives its contribution linearly with its number of kmol, into the state equation.

Meyer's Method (to find the molecular weights M of gaseous substances or solids and liquids which can be brought to the gaseous state – 1878):

$$PV = \frac{kg}{M} RT, \text{ so: } M = \frac{kg}{PV} RT.$$

Method of the Thermal Dissociation:

Example of the Iodine:

I_2	$2I$
253,8	2 x 126,9

α =dissociation level

if, after the dissociation, the initial molecule gives z molecules, we have:

αN =dissociated molecules

$N - \alpha N$ =undissociated molecules

$z\alpha N$ =molecules produced during the dissociation

the total number N. of molecules is: $N - \alpha N + z\alpha N = N[1 + \alpha(z-1)]$

$[1 + \alpha(z-1)]$ is the dissociation binomial

The apparent molecular weight will be: $M_a = M/[1 + \alpha(z-1)]$, where M is the initial molecular weight.

We have:

$$\alpha = \frac{M - M_a}{M_a(z-1)}; \text{ for the iodine, at } 832^\circ C \text{ (} z=2 \text{) we have that } \alpha=0,10=10\% . \text{ Moreover,}$$

$$\rho_{fin} = \rho_{in}[1 + \alpha(z-1)].$$

So, for the previous relations, we can state that the thermal dissociation process is useful to find the molecular weights of some substances.

Graham's Law:

Given two different gases, at the same pressure and temperature, their effusion velocities through narrow holes or porous walls are inversely proportional to the square root of the respective densities δ :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{\delta_2}}{\sqrt{\delta_1}}. \quad (1.4)$$

At the same T and P, the volume V is the same for the two gases, so we also have that:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}, \text{ that is, the ratio of the square roots of the molecular weights.}$$

proof:

from the kinetic theory of gases shown in the Appendix 1, we know that:

$$PV = \frac{1}{3} Nmv^2, \text{ so: } v = \sqrt{\frac{3PV}{Nm}} = \sqrt{\frac{3P}{\delta}}. \text{ Then, at the same P, we have, by ratio, really the Graham's}$$

Law (1.4).

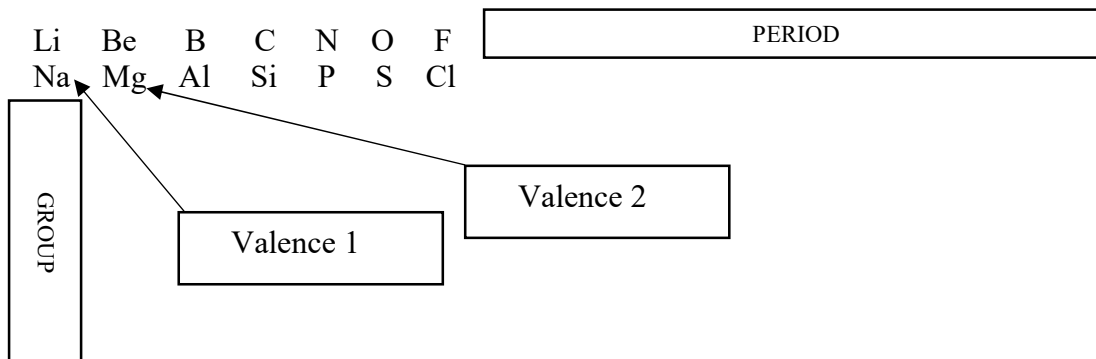
Therefore, here too, thanks to the previous relations, we can state that the gas effusion process, through narrow holes, is useful to find molecular weights of some substances.

The Periodic Table of the Elements (Mendeleev).

Let's write down the symbols of the first elements in order of atomic weight:

Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
6,9	9	10,8	12,0	14,0	16,0	19,0	23,0	24,3	27,0	28,1	31,0	32,0	35,5

After the fluorine F, the same chemical properties show up again, so:



Then, we add, at the end, the noble gas. In the case of the very first period, we have just one element (H) with its relevant noble gas (He).

If we count the elements of every single period, we find the following values:

2, 8, 8, 18, 18, 32, that is the progression:

$$2 = 2 \cdot 1^2 \quad 8 = 2 \cdot 2^2 \quad 18 = 2 \cdot 3^2 \quad 32 = 2 \cdot 4^2$$

There is a mathematical plan! (a quantum one)

The structure of the atom and the discovery of the atomic nuclei.

The discovery of the atomic nuclei – The experiment of Rutherford:

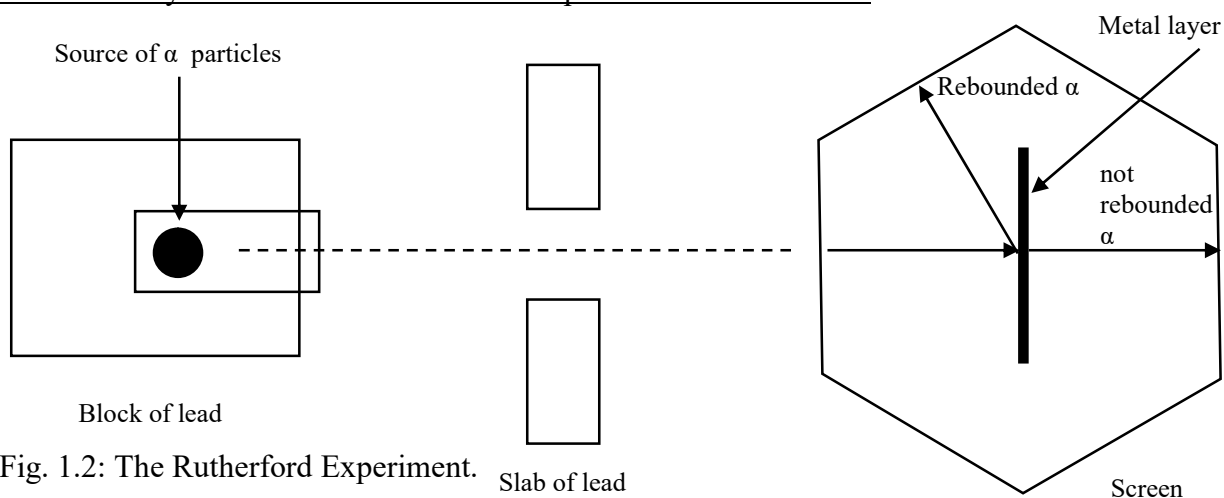


Fig. 1.2: The Rutherford Experiment.

α particles can be emitted, through the radioactivity, by some elements, radioactive ones, of course; they consist of a helium nucleus (two protons and two neutrons).

Some α particles are heavily rebounded (those which hit the nuclei of the metal layer!); others not at all. So, there exist nuclei, small and heavy ones.

The orbitals n , or shells, of the atoms, are named by the 7 capital letters **K, L, M, N, O, P** and **Q**.

So, **n** is the principal quantum number (from 1 on).

Then there is the orbital quantum number, or azimuthal quantum number (**l** , “el”, from 0 to $n-1$ and recalls the sublevels and the shape of the orbitals).

Then, there is the magnetic quantum number (**m** , from $-l$ to $+l$ and recalls the orientation of the orbitals). Finally, there is the spin quantum number (**s** , on the spinning of the electron around itself).

The sublevels are also named by the four letters **s, p, d** and **f** and every one can contain respectively **2, 6, 10** and **14** electrons, as a maximum. Such orbitals have shapes, 8-like, spherical etc. Such shapes are given by graphs from Schrodinger’s Equation applied to the atom (nucleus-electrons system). The filling takes place in the following way:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d

The first number is that of the orbital.

It seems there is a geometric-mathematical plot behind all that, as such a series of filling can be obtained by writing one after the other all the items barred by the arrows in the triangle below, starting from the higher one, of course:

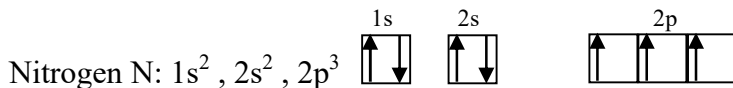
~~1s~~
~~2s, 2p~~
~~3s, 3p, 3d~~
~~4s, 4p, 4d, 4f~~
~~5s, 5p, 5d, 5f~~
~~6s, 6p, 6d, 6f~~
~~7s, 7p, 7d, 7f~~

(Rule of the diagonal)

Examples:

Hydrogen H: $1s^1$

Helium He: $1s^2$



Then, there is also the Principle of Exclusion of Pauli, according to which in an atom it is not possible to have two electrons which have all four quantum numbers identical.

And also the Hund's Rule is in force, according to which, in all groups of orbitals with the same n and l , the electrons will occupy the highest number of orbitals.

Helium has got its two electrons which fill completely its orbital s and so it has reached, as to say, the "duet" and it is complete and will not link to any other atom to seek filling electrons. In fact, it is a noble gas. Regarding all the other noble gases, they have not only the s orbital to be satisfied, as for the helium, but also the p orbital and also their p orbitals are complete (two electrons in s and six in p), so reaching the octet. And because of that, we also have the similarity in the chemical properties among elements in the same columns in the Periodic Table of Elements, as after that the atomic number Z increases, there is an increase of the orbitals to be filled and every time the same filling situation shows up, the same chemical properties show up as well.

We said the sublevels s , p , d and f can contain, as a maximum, 2, 6, 10 and 14 electrons respectively. But why? Well, the magnetic quantum number m , whose values are from $-l$ to $+l$ (from minus l to plus l), which recalls the orientation of the orbitals (z component of the angular momentum), in case of orbital $n=1$, $l=0$ and m has a 0 value indeed, and no others, as $l=0$ and the available values for m are the 0 indeed, that is just one value.

In case of $n=2$, $l=0$ or 1 and so m can have values -1 , 0 and $+1$ that are 3 values. In case of $n=3$, $l=0$ or 1, or 2 and so m can have values -2 , -1 , 0, $+1$ and $+2$, that are 5 values. At last, when $n=4$, $l=0$ or 1, or 2, or 3 and so m can have values -3 , -2 , -1 , 0, $+1$, $+2$ and $+3$, that are 7 values.

Let's sum up: as a highest number of possible values for m we have 1, 3, 5 and 7. But we know that an electron can tolerate a companion whose spin is opposite, so the above numbers must be multiplied by two, so having 2, 6, 10 and 14, before mentioned. The sum of the first two is 8, that is the octet indeed. The Schrodinger's Equation for an electron gives such a wave function Ψ which gives us infos on the probability to find the electron in points which have their own coordinates; more exactly, the square modulus of Ψ , which is $|\Psi|^2$, is the probability.

A help to the understanding of the periodic table comes also from the X-Rays:

In a device, electrons are accelerated through a potential V and they hit an anticathode of a material that is every time different:

$$E = eV = h\nu_0 = h\frac{c}{\lambda_0}, \text{ so: } \lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{\text{const}}{V}$$

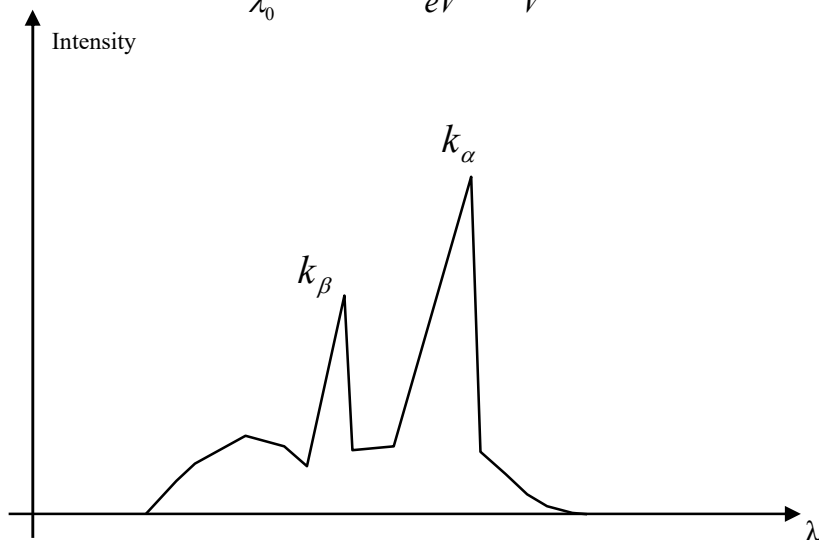


Fig. 1.3: Example of intensity of emission of X-rays with a certain potential V and a given material as the anticathode.

We notice, in general, that we have emission series, named according to an increasing λ : K, L, M, N, O, P, Q....

Every one of such series is made of few emission lines (α, β, γ); the α is the most intense.

In 1913 Mosley stated that:

$$\sqrt{\nu} = A(Z - b)$$

Z is the atomic number of the element of which the anticathode is made, while A and b are characteristic constants of the radiation under discussion.

For the same line (k_β , as an example), A and b have always the same values, no matter what element the anticathode is made of.

For the K series, we have $b=1$, for the L, $b=7,4$ etc.

We have an electromagnetic emission of the K series when the hole left empty by an electron in the state K, after the collision, is taken by another electron; more specifically, if it is taken by an electron coming from just the upper L layer, then we are in the α case; β in case of M etc.

All this is surprisingly confirmed by the theory, if we look at the (2) in Appendix 2:

$$\Delta E = KZ^2 \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) = h\nu, \text{ so: } \sqrt{h\nu} = \sqrt{K}Z \sqrt{\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right)}, \text{ therefore: } \sqrt{\nu} \propto Z, \text{ that is Mosley!}$$

Chemical bonds.

To make it simple:

Ionic bond: cession of electrons from one atom to another, with a creation of a situation of + and -.

Covalent bond: sharing of electrons among atoms, with a creation of an alternate situation of + and -.

Metallic bond: electrons (-) in abundance, free among atoms, like a glue among ions (+).

The rule of the octet stands ($2+6$) (stable) (or duet, for the helium):



Available electrons suitable to make bonds (they are obviously the outer ones) are those "of valence".

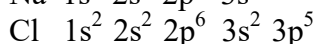
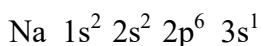
Case of the nitrogen N: $1s^2 2s^2 2p^3$, that is, those into the circle: $\cdot\overset{\circ}{\underset{\circ}{\text{N}}}\cdot$

The pairs of electrons which are not into a circle, on the left, are those of the $2s^2$.

The Ionization Energy is the energy needed to extract an electron from the atom, so making it an ion, indeed: $Na \rightarrow Na^+ + e^-$.

The Electron affinity is, on the contrary, the energy which is released when an electron joins a neutral atom: $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$.

Example of an ionic bond (NaCl) (salt):



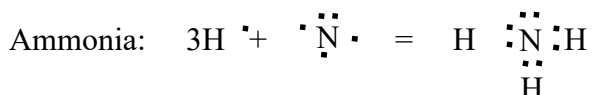
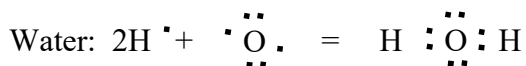
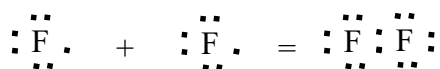
So, the sodium gives the electron $3s^1$ to the $3p^5$ of the chlorine, which becomes $3p^6$ and so both get the octet (the highest stability).

In general, we say that if an element has just some electrons more than those had by the preceding noble gas, then it tends to become an ion, so losing such few electrons. If, on the contrary, it has almost reached the octet (which tends to the noble gas which follows), then it easily gets electrons.

The Coordination Number of an ion is the number of ions with an opposite sign, in the closest contact with it (6 is a typical value in the crystal lattices).

Examples of covalent bonds:

Fluoride: $F + F \rightarrow F_2$, F $1s^2 2s^2 2p^5$; an electron is missing, in order to reach the position of the neon



Case of multiple bonds (3 sharings of N [nitrogen]):



Covalent bonds σ and π :

Such bonds have such a geometry because of the merging of orbitals (the sublevels, which are: s, p, d, f)

All the simple bonds are σ (example of the chlorine):

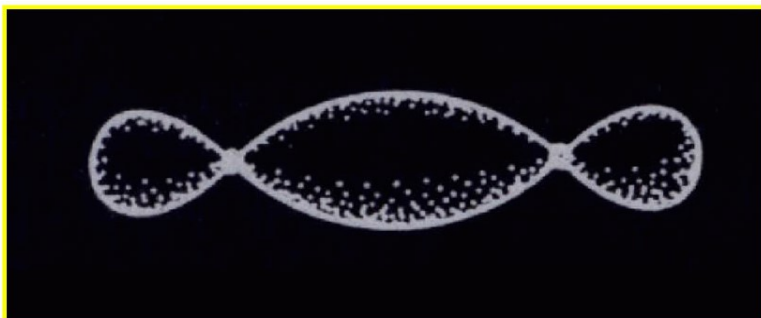


Fig. 1.4: σ bond.

We have the π , as an example, with nitrogen:

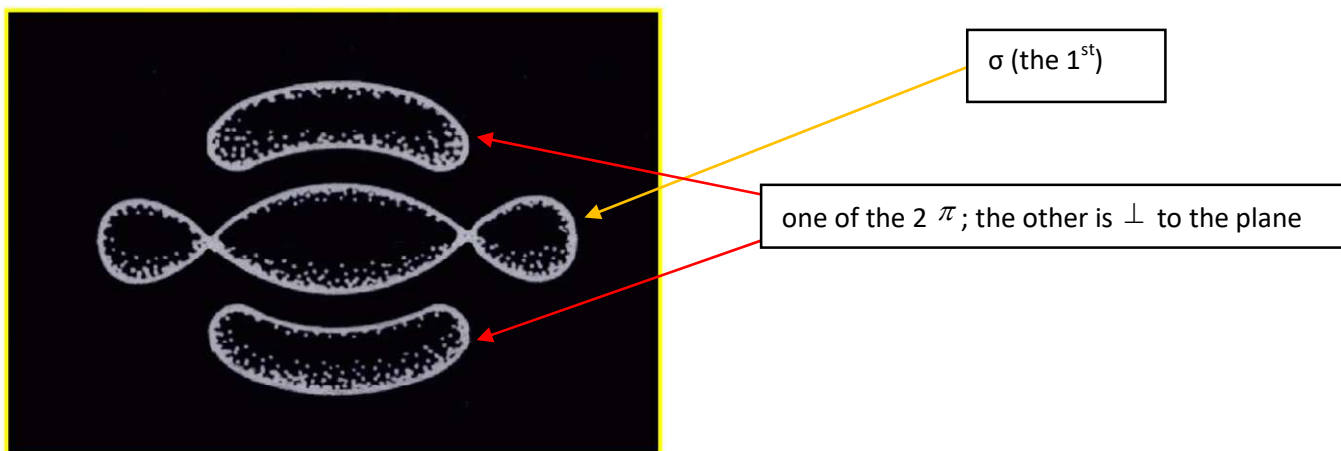


Fig. 1.5: σ and π bonds.

If in a covalent bond an electron tends to stay more with an atom, rather than with the other one, then we have the polar covalent bond.

The Electronegativity of an atom is its tendency to attract the electrons which take part to a bond of its (with another atom). Pauling proposes the following equation:

$$X_A - X_B = 0,208\sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}}$$

$X_A - X_B$ is the Δ of electronegativity between A and B; a reference X_H is =2,1.

E_{AB} is the binding energy between A and B. Similarly, E_{AA} and E_{BB} are the binding energies A-A and B-B. If the bond is polar, we have that $E_{AB} \neq \sqrt{E_{AA}E_{BB}}$ (geometric mean), as there is a further content of energy in AB, given by the electrostatic attraction from the asymmetry of the charge distribution, which is proportional to ΔX_i . ($[E] = kcal / kmol$)

Example of the HCl (hydrochloric acid):

$$X_{Cl} - X_H = 0,208\sqrt{102_{kcal/mol} - \sqrt{58 \times 104}} = 1, \text{ so: } X_{Cl} = 1 + 2,1 = 3,1.$$

Still Pauling proposes a link between the percentage of ionicity I% and ΔX ; when I% goes over the 60% ($\Delta X > 2$), the bond is already ionic:

$$I\% = 100[1 - e^{-0,25(X_A - X_B)^2}].$$

A molecule can turn out to be apolar even if in it there are polar bonds; as an example, in the CO_2 ($O=C=O$) the molecules cancel one another their own polarity, so getting in pairs of two in opposite directions.

Dative Covalent Bond:

The pair of electrons is supplied by just one atom.

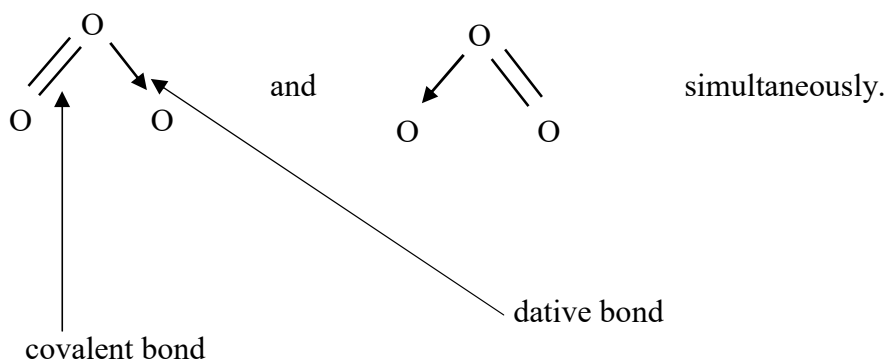
Example: ammonium (ion) NH_4^+ (from NH_3 and H^+)



The two available electrons of the NH_3 are both given to H^+ , which gets the electron configuration of the helium He, and a charge + is left.

Resonances:

example of the ozone O_3 :



INTERMOLECULAR BONDS:

1-The hydrogen bond (example of the water):

The H atom which takes part to the covalent bond with atoms highly electronegative, in practice results positively charged and can result attractive with respect to electronegative atoms of other molecules in the same compound.

2-Van Der Waals Forces:

In the molecules which, due to their inner bonds, are permanent electrical dipoles (+ -), what happens is that the + and – ends of such molecules, with their companions, attract one another. Such forces are responsible for the light attraction among atoms in a noble gas (light temporary asymmetry of the electron distribution in its atoms) and are responsible for the deviation of gases from the Equation of the Ideal Gases, in favour of the Van Der Waals equation, indeed. Those forces, at very low temperatures, cause the liquefaction and the solidification of noble gases.

Degree of Oxidation:

With degree (or number) of oxidation of an element in a compound, we mean the electric charge the atoms of that compound will get if all the valence electrons of the bonds which connect them to other atoms would be assigned to the most electronegative element.

Example of the hydrochloric acid HCl (Cl is more electronegative):

H:Cl >>> Cl (-1) and H (+1)

Example of the carbon dioxide CO₂ (O is more electronegative):

CO₂ O::C::O >>> C (+4) and O (-2).

APPENDIXES

Appendix 1: Microscopic interpretation of thermodynamics quantities.

Let's consider a cubic container whose sides are "a" long, and containing an ideal gas; a molecule of gas elastically collides against a side and inverts its walk.

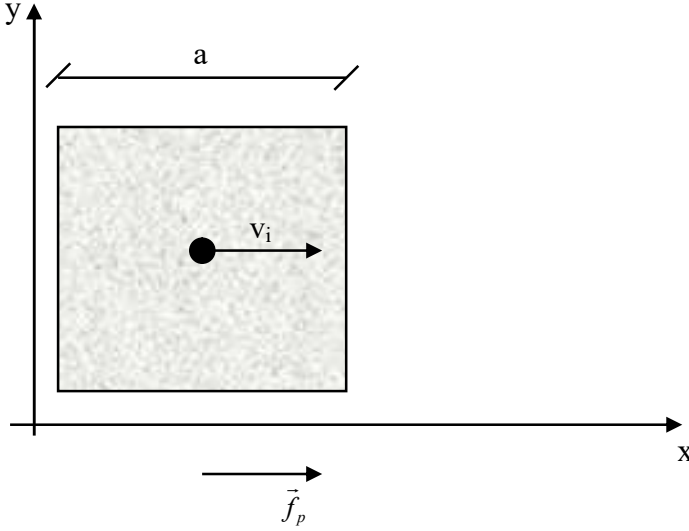


Fig. 1: Cubic box containing the gas.

During the inversion of the motion, $v_i = -v_f$ and so:

$$\Delta q_x = -2mv_x$$

The time τ between two subsequent collisions is obviously $2a/v_x$ (the molecule travels to and fro along a). Between two instants t_A and t_B , the molecule makes a number k of collisions:

$$k = \frac{t_B - t_A}{\tau} = (t_B - t_A) \frac{v_x}{2a}$$

If now $\vec{f}_p$ is the force exerted by the molecule over the wall and $\vec{f}_m$ the force which it undergoes, then, of course: $\vec{f}_p = -\vec{f}_m$. Now, let's carry out an estimation on the impulse ($I = \int_{t_1}^{t_2} f \cdot dt = \Delta q$):

$$-\int_{t_A}^{t_B} f_m dt = +\int_{t_A}^{t_B} f_p dt = k\Delta q = (t_B - t_A) \frac{v_x}{2a} 2mv_x = (t_B - t_A) \frac{mv_x^2}{a}$$

And by summing up over all particles, we have: $\sum \int_{t_A}^{t_B} f_p dt = \int_{t_A}^{t_B} (\sum f_p) dt = \int_{t_A}^{t_B} F_p dt = \frac{(t_B - t_A)}{a} \sum mv_x^2$.

As the molecules are a lot, F_p is in practice constant (it's a mean value) and so it can be brought out of the integral, so:

$$\int_{t_A}^{t_B} F_p dt = F_p \int_{t_A}^{t_B} dt = F_p (t_B - t_A), \text{ from which: } F_p = \frac{1}{a} \sum mv_x^2, \text{ and so: } P = \frac{F_p}{a^2} = \frac{1}{a^3} \sum mv_x^2 = \frac{\sum mv_x^2}{V}.$$

As the n. of molecules = n. of kmols x n. of Avogadro N_A ($N = n \cdot N_A$), it follows that:

$$P = \frac{\sum mv_x^2}{V} = \frac{nN_A}{V} \frac{\sum mv_x^2}{N} = \frac{nN_A}{V} m\bar{v}_x^2 \quad (1)$$

where $\bar{v}_x^2 = \frac{\sum v_x^2}{N}$ is the root mean square speed. Moreover, as the same things happen along the other axes y and z, we have: $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_x^2$, that is: $\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$ and so the (1) becomes:

$$P = \frac{nN_A}{3V} m\bar{v}^2. \quad (2)$$

The mean vectorial speed (so not the root mean square one) is zero, as the gas is still, in its all, in the container.

Now, for a molecule, the kinetic energy is: $E_K = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$; let's insert in this equation the expression for $\bar{v}^2$ coming from the (2); we get:

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{PV}{nN_A}, \text{ but according to the Equation of the ideal gases, we have: } PV = nRT, \text{ so:}$$

$$E_K = \frac{3}{2}kT, \text{ where } k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K \text{ is the well known Boltzmann's Constant.}$$

About the energy of all the gas, we have:

$$U = \frac{3}{2}nN_A kT = \frac{3}{2}nRT, \quad (3)$$

but because of the definition of the specific heat at constant volume C_V , we have that: $U = nC_V T$,

from which, by comparison with (3), we get: $C_V = \frac{3}{2}R$.

A gas has nN_A molecules, each of which has got three degrees of freedom, so we have a total of $3nN_A$ degrees of freedom.

For a biatomic gas, as also rotations are possible, we will have 5 degrees of freedom, so: $C_V = \frac{5}{2}R$.

For a poliatomic gas molecule, it has got the largest number of degrees of freedom, that is 6, so:

$$C_V = \frac{6}{2}R = 3R \cong 6 \frac{\text{kcal}}{\text{K} \cdot \text{kmol}}, \text{ and this is a theoretical proof for the Dulong-Petit Law.}$$

Appendix 2: The Bohr's atomic model.

We know that: $E = h\nu$, $E = mc^2$. Afterwards, the balance between electric force and centrifugal one, in the nucleus-electron system, yields:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}; \quad (1)$$

(Z is the atomic number, that is the number of protons (+) in the nucleus) then, obviously:

$$mc^2 = h\nu = mcv \gg h = mc \frac{c}{v} = mc\lambda, \text{ from which } \lambda = \frac{h}{mc}. \text{ Now, for a particle whose rest mass}$$

is not zero, we have, on the contrary: $\lambda = \frac{h}{mv}$ (De Broglie wavelength, 1923).

The matter, too, has wave properties, as a shifty particle cannot be reduced to a point with no dimensions, but it is rather a little cloud in which the probability to find it is higher; mathematically speaking: a wave.

If now we suppose that the circumference of the orbital run by the electron is n times λ , then:

$$mv\lambda = h = mv \frac{2\pi r}{n}, \text{ from which: } v = \frac{nh}{2\pi mr} \text{ and here "n" is the principal quantum number.}$$

(by the way, the equation $mv \cdot \lambda = h \rightarrow \Delta p \cdot \Delta x = h$ is here intended as a first sketch of the Heisenberg Uncertainty Principle). Now, starting from (1):

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m}{r} \left(\frac{nh}{2\pi mr} \right)^2 \text{ from which } r = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi m_e Ze^2}, \text{ or } r = k \frac{n^2}{Z}.$$

For the 1st orbital of the hydrogen (n=1), we have the Bohr's radius ($r = 0,529 \cdot 10^{-10} m = 0,529 A$).

Considering now $v=0$ at an infinite distance from the nucleus, it follows that the work necessary to bring the electron from r to infinite is:

$$V(r) = (-U) = \int_{R=r}^{R=\infty} \vec{F} \cdot d\vec{s} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{R=r}^{R=\infty} \frac{Ze^2}{R^2} dR = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

As a total energy: $E = E_k + U = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$, but according to (1) we have:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}, \text{ from which:}$$

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8n^2 \epsilon_0^2 h^2}.$$

Hence, by jumping from b to a, we have:

$$E_b - E_a = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8n_b^2 \epsilon_0^2 h^2} + \frac{Z^2 e^4 m_e}{8n_a^2 \epsilon_0^2 h^2} = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) = KZ^2 \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) = h\nu \quad (2)$$

Now, as $\frac{1}{\lambda} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\Delta E}{hc}$, it follows: $\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^2 e^4 m_e}{8h^3 \epsilon_0^2 c} \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right).$

As a Rydberg constant R , we have:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Appendix 3: Links among all the wave functions.

This is a proof that the d'Alembert's Wave Equation, that of Schrodinger, of Klein-Gordon and of Dirac are all related one another and show the oscillation of the universe. Moreover, the Klein-Gordon's Equation gives us a three dimensional interpretation of either all relativistic fourth components or the rest energy.

We know from the relativity that the total energy E is:

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (1)$$

This is the most general formula we have for the energy and is suitable for a relativistic particle indeed.

Now, for a photon (a particle whose rest mass is equal to zero), we have: $E^2 = p^2 c^2$, and:

$$E = pc \quad (2)$$

For a non relativistic particle, we know its kinetic energy is: $E_k = \frac{1}{2} m_0 v^2$, but this is hidden in

(1), which is more general, indeed. In fact, (1) can be rewritten in this way:

$$E = m_0 c^2 \left(1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

and for the developments of Taylor, we have:

$$f(x) = \sqrt{1+x} = (1+x)^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{1}{2}x, \text{ from this, for the (3):}$$

$E = m_0 c^2 (1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2})^{\frac{1}{2}} \approx m_0 c^2 (1 + \frac{p^2}{2m_0^2 c^2}) = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0}$ and, for the kinetic energy, we have:

$$E_k = E - m_0 c^2 = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{1}{2} m_0 v^2 \text{ qed.}$$

Now, let's take the general expression for a wave:

$$\Psi = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} = A \cdot e^{i(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{k} \cdot \vec{x} - \frac{2\pi}{T} vt)} \quad (4)$$

$$\text{as: } \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{k} \quad , \quad \omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f = 2\pi \frac{v}{\lambda} .$$

Such a wave simultaneously propagates in space (x) and oscillates in time t; in fact, if we fix t=0, we see we have an oscillation along x ($\Psi = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x})}$) and if we fix x=0 we have an oscillation in time ($\Psi = A \cdot e^{-i(\omega t)}$).

We also know that:

$$E = hf = \frac{h}{2\pi} 2\pi f = \hbar \omega \quad (5)$$

and being (2) standing, we have:

$$pc = \hbar \omega, \text{ from which :}$$

$$p = \hbar \frac{\omega}{c} = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k = p \quad (6)$$

and (4) becomes:

$$\Psi = A \cdot e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{E}{\hbar} t)} \quad (7)$$

By simply putting such a Ψ in the following equations:

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t})\Psi = E\Psi = (\hbar \omega)\Psi \quad (8)$$

$$(\frac{\hbar}{i} \nabla)\Psi = \vec{p}\Psi = (\hbar \vec{k})\Psi ; \quad (9)$$

we have that they give identities, so they are correct.

$$\text{In one dimension: } (\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x})\Psi = p\Psi = (\hbar k)\Psi ; \quad (\nabla \text{ gradient})$$

So, we can deduce the following operatorial identities:

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (10)$$

$$\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (11)$$

As (2) stands: $E^2 = p^2 c^2$, we have:

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t})^2 \Psi = c^2 (\frac{\hbar}{i} \nabla)^2 \Psi, \quad (12)$$

that is:

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (13)$$

or also ($\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, laplacian, divergence of a gradient): $\Delta \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0$,

which is the **d'Alembert's Wave Equation**.

Please notice such an equation, derived in a "relativistic" environment (photon, i.e. a particle propagating by speed c and with a zero rest mass) is invariant under a Lorentz's Transformation.

If now we consider non relativistic particles (atoms are like that, ordinarily), we will get a non relativistic "wave" equation, which is the Schrodinger's Equation. In fact, if in (7) we no longer

consider $E = pc$, but $E_k = \frac{1}{2} m_0 v^2$ (a non relativistic equation, indeed), we get:

$$\Psi = A \cdot e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{E_k}{\hbar} t)} = A \cdot e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{p^2}{2m_0 \hbar} t)} \quad (14)$$

and as well as we got (12), by a direct use of (14) in the following equation:

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}) \Psi = (-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2) \Psi \quad (15)$$

(which is the **Schrodinger's Equation**)

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}) \Psi = (-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2}) \Psi, \text{ in one dimension}$$

we get an identity. Therefore, (15) is true. Please notice that in (14) we have no longer used a total E , but just an E_k , and we are going to take that into account.

The left side of (15) is $(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}) \Psi = E_k \Psi$, but we know that $E_k = H - V$, so, still in force of the (15):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \Psi = (H - V) \Psi, \text{ that is:}$$

$$\Delta \Psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} (H - V) \Psi = 0 \quad (16)$$

which is again the Schrodinger's Equation.

Let's get into a more general situation, where we have a relativistic particle with a rest mass not equal to zero.

As well as we did before, as for (1) we have: $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$, then, by using such an E still

in (7) $\Psi = A \cdot e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{E}{\hbar} t)}$, we will have:

$$\Psi = A \cdot e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} - \frac{\sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}}{\hbar} t)} \quad (17)$$

and, as usual, still by introduction of an equation into another, we see that such a Ψ is a solution for the following:

$$\boxed{(\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}) - \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \Psi = 0} \quad (18)$$

which is nothing but the **Klein-Gordon's Equation** and it is similar to that of d'Alembert, but has an item more. Let's really carry out the introduction of (17) in (18), to see that all this really stands.

We have: $\nabla^2 \Psi = (i)^2 \frac{p^2}{\hbar^2} \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi$ and

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -\frac{1}{c^2} (-i)^2 \frac{E^2}{\hbar^2} \Psi = \frac{1}{c^2 \hbar^2} (p^2 c^2 + m_0^2 c^4) \Psi \quad \text{and so:}$$

$$-\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi + \frac{1}{c^2 \hbar^2} (p^2 c^2 + m_0^2 c^4) \Psi - \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \Psi = 0, \text{ that is } 0=0.$$

Let's set $l = \frac{m_0 c}{\hbar}$; such an l is dimensionally like the wave vector k . By such an l , we have that (17) and (18) can be rewritten as follows:

$$\boxed{\Psi = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \sqrt{(k^2 + l^2)ct})} = A \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega' t)}} \quad (19)$$

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - l^2 \Psi = 0 \quad (20)$$

where $\omega' = \sqrt{(k^2 + l^2)c}$.

Relativity says that a body with a zero speed, with respect to us, has, on the other hand, a spatial fourth component ct , a fourth 4-momentum component mc and an intrinsic rest energy $m_0 c^2$. Hence, in jumping from a photon, whose m_0 is zero, to a relativistic particle with a rest mass m_0 , the wave equation jumps from the d'Alembert's (13) to the Klein-Gordon's (20), with a wave function (19), instead of the (4) and the difference is that the rest mass component m_0 , which causes the existence of a "rest" energy $m_0 c^2$ (whose essence is "four-dimensional" and shows up with Relativity and with the energy-momentum vector) is nothing but an increase of time

oscillation, where we go from an angular frequency ω to $\omega' = \sqrt{(k^2 + l^2)c}$ higher! This is a three-dimensional interpretation of an entity whose nature is allegedly four-dimensional.

Let's rewrite the Klein-Gordon's Equation (20) in the following way:

$$-\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} + c^2 \nabla^2 \Psi - l^2 c^2 \Psi = 0 \quad (21)$$

and after taking into account that $i^2 = -1$ and $(a-b)(a+b) = a^2 - b^2$, we have that such an equation can be rewritten like this:

$$\{[i \frac{\partial}{\partial t} - (i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0)][i \frac{\partial}{\partial t} + (i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0)]\} \Psi = 0, \quad (22)$$

or also:

$$\boxed{\begin{aligned} [i \frac{\partial}{\partial t} - (i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0)] \Psi &= 0 \\ [i \frac{\partial}{\partial t} + (i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0)] \Psi &= 0 \end{aligned}} \quad (23)$$

and (22) can be developed as:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial t^2} + (\alpha \cdot \nabla)^2 + im_0\beta(\alpha \cdot \nabla) + im_0(\alpha \cdot \nabla)\beta - \beta^2 m_0^2\right]\Psi = 0 \quad (24)$$

This equation is equal to the (21) if:

$$\beta^2 = \frac{c^4}{\hbar^2}, \alpha\beta + \beta\alpha = 0, \alpha_i\alpha_j = c^2 \text{ if } i=j \text{ and } \alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 0 \text{ if } i \neq j$$

The last two conditions on alphas make us have only ∇^2 and not mixed terms in ∇ . (23), here reported:

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t} + i\alpha \cdot \nabla - \beta m_0\right)\Psi = 0 \quad (25)$$

can be considered as the **Dirac Equation**, which is usually provided in the following form, in natural units ($\hbar = c = 1 \rightarrow \beta = 1$):

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m_0)\Psi = 0, \quad (26)$$

where $i\gamma^\mu \partial_\mu = i\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu}$, which contains a summation under the Einstein convention, gives, under

the values of μ , the derivative under the time $\frac{\partial}{\partial t}$ and under x, y and z of $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$:

$$i\gamma^\mu \partial_\mu \rightarrow i\frac{\partial}{\partial t} + i\alpha \cdot \nabla$$

Appendix 4: Boltzmann's Distribution Law.

Now we try to understand how changes, in a material, the number of molecules per unit of volume, when the energy changes.

Suppose to have a column of gas at a constant temperature, in a container and under the effect of the gravitational field.

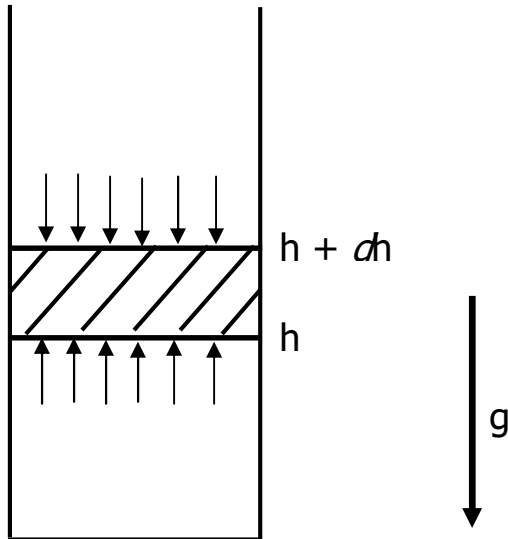


Fig. 1: Column of gas.

If this container has a volume V in which we have N gas particles, we define $\mathbf{n}$ as the number of particles per unit of volume.

With reference to the above figure, we examine a section S of the column of gas at the height h . The pressure P_h at the height h is obviously higher than that at the height $h+dh$, as at h the mass of gas pushing downwards is higher.

Being pressure P defined as $dF/dS = (\text{weight of the disc } dh \text{ high and section } S) / S$, we have:

$$P_{h+dh} - P_h = dP = \frac{-m \cdot n \cdot S \cdot dh \cdot g}{S} = -mgn \cdot dh, \quad (1)$$

where m is the mass of every single particle of gas, n is the number of particles per unit of volume, S dh is the volume of the disc, g is the gravitational acceleration and the negative sign tells us that dP is negative (P goes down while we go up).

We also know from thermodynamics that:

$$PV = n_{kmoles} RT = n_{kmoles} N_A \cdot \frac{R}{N_A} T = N \cdot k \cdot T, \quad (2)$$

where the first equality is the law of ideal gases (R=const), N_A is the number of particles in a kilomole, i.e. the Number of Avogadro, $N = n_{kmoles} N_A$ is the total number of gas particles (made of nkmols) and $k = R/N_A$ is the Boltzmann's constant.

From the previous equation, we have:

$$P = \frac{N}{V} kT = nkT.$$

By differentiating this equation, we get:

$$dP = dn \cdot kT \quad (3)$$

By eq. (1) and (3), we have:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dh = -\frac{dE_p}{kT},$$

where $dE_p = mgdh$ is the differential of the potential energy of every particle.

The integration of this differential equation easily yields the following result:

$$n = n_0 e^{-E_p / kT}, \quad (4)$$

where n_0 is constant.

In case the particles are subject not to the gravitational field, but to any other conservative force, F_i (for instance, the intermolecular forces themselves), which we suppose is oriented along x, in the (4), instead of the potential energy E_p , we'll have the corresponding potential energy E_i coming from the force F_i , that is:

$$E_i = -\int F_i \cdot dx.$$

Finally:

$$n = n_0 e^{-E_i / kT} \quad (5)$$

The situation with non conservative forces is here not taken into account, as in this case it wouldn't be even possible to claim the thermal equilibrium.

In our opinion, the Boltzmann's equation (5) can be considered as proved and we want to remind you of what it means:

the probability to find molecules in a certain spatial disposition changes exponentially with the opposite of the potential energy of that disposition, divided by kT.

Appendix 5: NUCLEAR PHYSICS.

Mass of the proton m_p : $m_p = 1,67252 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; mass of the neutron m_n : $m_n = 1,67482 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

The atomic mass unit u is defined so that a carbon atom $^{12}_6\text{C}$ has a mass which is exactly 12. The mass of a nucleus is lower than the sum of the masses of its components, as part of the mass of the components becomes binding energy. Then, for every nucleus we can measure its mass by evaluating its trajectory (ions) when it's subject to electric and magnetic fields (with spectrographs).

A free neutron has a half-life equal to 12 min: $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$; the antineutrino is needed because e^- and p^+ leave from a side and so, according to the conservation of the linear momentum, from the other side another particle must leave and it's the antineutrino $\bar{\nu}$ indeed. Among all known nuclei, over 250 are stable, while another 1100 are unstable. Z = number of protons (atomic number), N =number of neutrons and $A=Z+N$ =mass number. In light nuclei $Z \sim N$, while in those which are heavier, $N > Z$. This has an explanation which will be shown later.

After considering both nucleus and nucleon as sphere, we have: $V = (\frac{4}{3}\pi r_0^3)A = \frac{4}{3}\pi R_0^3$, where r_0 is

the radius of a nucleon and R is the radius of the nucleus, so: $R = r_0 A^{1/3}$ (1)

(this formula is useful to derive the radii of nuclei starting from the mass number) and they found that: $r_0 \cong (1,2 \div 1,4) \text{ fm} = (1,2 \div 1,4) 10^{-15} \text{ m}$ (1 fm = 1 fermi). We will always mean the value 1,4 .

-Electrostatic energy of the nucleus:

let's consider a thin spherical shell in a nucleus; it will have charge: $dQ = \rho dV = 4\pi R^2 dR \rho$ and the

total charge is: $Q = \rho V = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$; about the potential energy of such a shell, we have:

$$dE_{Pot} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{QdQ}{R} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} QdQ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{4}{3}\pi R^3 \rho 4\pi R^2 dR \rho = \frac{4\pi\rho^2}{3\epsilon_0} R^4 dR \quad \text{and about the total potential:} \quad (2)$$

$$E_{Pot} = \int_0^R dE_{Pot} = \frac{4\pi\rho^2}{3\epsilon_0} \int_0^R R^4 dR = \frac{4}{15} \frac{\pi\rho^2}{\epsilon_0} R^5 = \frac{3}{20} \frac{1}{\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{4}{3}\pi R^3 \rho\right)^2 = \frac{3}{5} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{R} = \boxed{\frac{3}{5} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{R} = E_{Pot}}$$

The Liquid Drop Model of the nucleus:

-the semiempirical mass formula:

$$M = Zm_p + (A - Z)m_n - b_1 A + b_2 A^{2/3} + b_3 Z^2 A^{-1/3} + b_4 (A - 2Z)^2 A^{-1} + b_5 A^{-3/4} \quad (3)$$

where (in eV): $b_1 = 14 \text{ MeV}$, $b_2 = 13 \text{ MeV}$, $b_3 = 0,58 \text{ MeV}$, $b_4 = 19,3 \text{ MeV}$ and:

$b_5 = -33,5 \text{ MeV}$ if A and Z are even

$b_5 = 0 \text{ MeV}$ if A is odd

$b_5 = 33,5 \text{ MeV}$ if A is even and Z is odd

In order to justify the (3), we see that a first evaluation of the mass is given by the first two terms indeed, that is the sum of the masses of protons and neutrons.

Then, after considering the binding energy per nucleon, and being A the number of nucleons, we will have a term $-b_1 A$. The fact that we considered a binding energy b_1 for every nucleon is too much, as not all the nucleons are surrounded by other nucleons; for instance, such an objection stands for the nucleons on the surface. Therefore, we subtracted too much energy by $-b_1 A$, so we need to counterbalance that by adding a quantity which is proportional to the surface of the nucleus indeed and the surface is proportional to R^2 , but according to the (1), it is proportional to $A^{2/3}$. From all this, the term $b_2 A^{2/3}$ originates.

Moreover, the electrostatic energy of the nucleus, which is $E_{Pot} = k \frac{Z^2}{R}$, according to the (2), gives its contribution to increase the mass of the nucleus about the quantity E_{Pot}/c^2 and moreover, by taking into account the (1), we have:

$$\Delta m = \frac{E_{Pot}}{c^2} = k \frac{Z^2}{c^2 R} = k \frac{Z^2}{c^2 (r_0 A^{1/3})} = b_3 Z^2 A^{-1/3}, \text{ so having justified also the term in } b_3.$$

If into the nucleus we have more neutrons than protons, or vice versa, then according to the Pauli Exclusion Principle (because we are dealing with fermions) their being there together makes the situation more complex and so the energy of the nucleus is increased. So we add a term which is proportional to the inequality of numbers (N-Z), that is: $b_4(N-Z)^2 A^{-1} = b_4(A-2Z)^2 A^{-1}$.

In fact, in Appendix 7 (see the (A-2.5)) we have proved that the total kinetic Energy of the nucleons is: $U = \frac{16\pi V(2m^3)^{1/2}}{5h^3} \mathcal{E}_F^{5/2}$ and still in Appendix 7, we have:

$$\mathcal{E}_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}, \text{ so: } U = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}. \text{ Now, in the nucleus we have}$$

N neutrons and Z protons, which share the same volume V and after neglecting the difference in mass between the two kinds of nucleons, we have:

$$U = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \frac{(N^{5/3} + Z^{5/3})}{V^{2/3}} \text{ and being } V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi r_0^3 A, \text{ it follows that:}$$

$$U = \frac{3}{40} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{2/3} \frac{h^2}{mr_0^2} \frac{(N^{5/3} + Z^{5/3})}{A^{2/3}} = const \frac{(N^{5/3} + Z^{5/3})}{A^{2/3}} \text{ in which: } const = \frac{3}{40} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{2/3} \frac{h^2}{mr_0^2} \cong$$

$\cong 3,75 \cdot 10^{-12} J = 23,4 MeV$. Now, being $A=N+Z$, we define $D=N-Z$, so:

$$N=1/2(A+D) \text{ and } Z=1/2(A-D) \text{ and at last: } N = \frac{1}{2}A\left(1+\frac{D}{A}\right) \text{ and } Z = \frac{1}{2}A\left(1-\frac{D}{A}\right) \text{ and}$$

jumping back to U, we have: $U = 2^{-5/3} const \cdot A \left[\left(1+\frac{D}{A}\right)^{5/3} - \left(1-\frac{D}{A}\right)^{5/3} \right]$; now, we use the Taylor

developments: $(1+x)^n = 1+nx + \frac{1}{2}n(n-1)x^2 + \dots$ and after also considering that the quantity D/A is

small with respect to the unity, we have: $\left(1+\frac{D}{A}\right)^{5/3} = 1 + \frac{5}{3}\frac{D}{A} + \frac{5}{9}\frac{D^2}{A^2} + \dots$ and

$$\left(1-\frac{D}{A}\right)^{5/3} = 1 - \frac{5}{3}\frac{D}{A} + \frac{5}{9}\frac{D^2}{A^2} - \dots \text{ and about U we have finally:}$$

$$U = 2^{-2/3} const \cdot A \left(1 + \frac{5}{9}\frac{D^2}{A^2} + \dots\right) = 2^{-2/3} const \cdot A + 2^{-2/3} const \frac{5}{9} \frac{(N-Z)^2}{A} + \dots =$$

$$= 2^{-2/3} const \cdot A + b_4 \frac{(N-Z)^2}{A} + \dots. \text{ The former term in A can be incorporated into } b_1 \text{ in the (3),}$$

while the latter can be really that in b_4 , still in the (3) and $b_4 = 2^{-2/3} const \frac{5}{9} = 8,19 MeV$ is just a

little more than 1/3 of the official value accepted for b_4 we provided in the above lines, and it also comes out from measurements in experiments, but if we consider the level of approximation adopted, we can be happy anyway with that. At last, as still according to the Pauli Exclusion

Principle, fermions can join in pairs, with opposite spin, then if A and Z are even, we will have 0 nucleons unmatched and so less energy must be added for the presence of both particles (negative E), while if A is odd, we will have just one unmatched nucleon; at last, if A is even and Z is odd, then both N and Z will be odd and we will have two unmatched nucleons (a proton and a neutron) and so more energy will be brought for the presence of both kinds of nucleons; all this is represented by b_5 , previously shown, in the term $b_5 A^{-3/4}$, where they experimentally found the dependence on $A^{-3/4}$ indeed. Then, for the (3), the average binding energy per nucleon is obviously given by $Zm_p + (A-Z)m_n$ minus M, later multiplied by c^2 , in order to get an energy indeed, and later divided by the number of nucleons, that is A:

$$E_{ave} = \frac{[Zm_p + (A-Z)m_n - M]c^2}{A} = c^2 b_1 - c^2 b_2 A^{-1/3} - c^2 b_3 Z^2 A^{-4/3} - c^2 b_4 (A-2Z)^2 A^{-2} - c^2 b_5 A^{-7/4} \quad (4)$$

The graph from the (4) is the following:

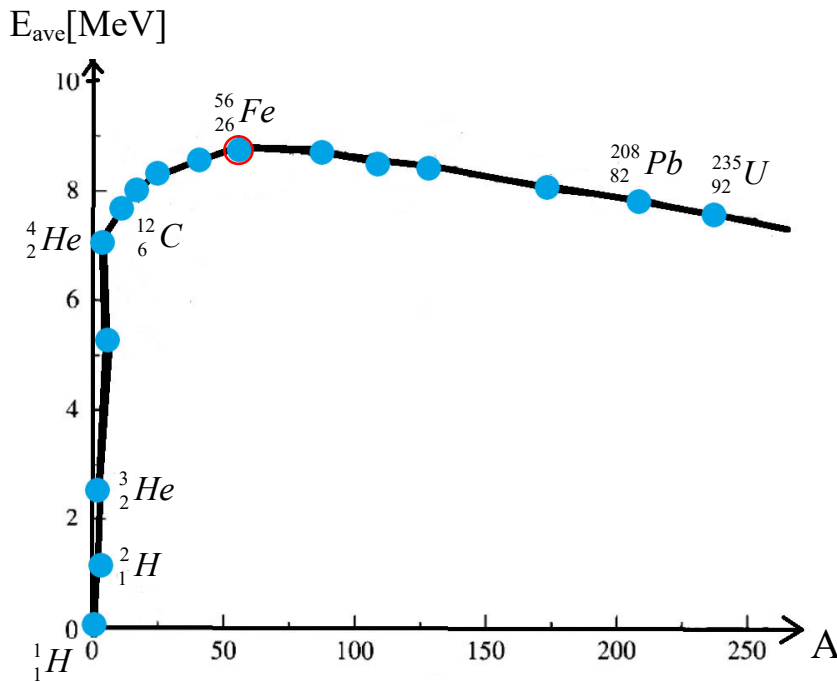


Fig. 1.

We notice that the maximum energy, of a maximum stability, is that of the iron and if we go both towards the right as well as towards the left, the energy decreases, so if we split heavier nuclei (fission), as well as if we fuse together lighter nuclei (fusion) energy is released, so coming, as a maximum, still to the iron, which has a high binding energy. In fact, stars with an iron core have definitively ended their nuclear activities.

-Z to N ratio:

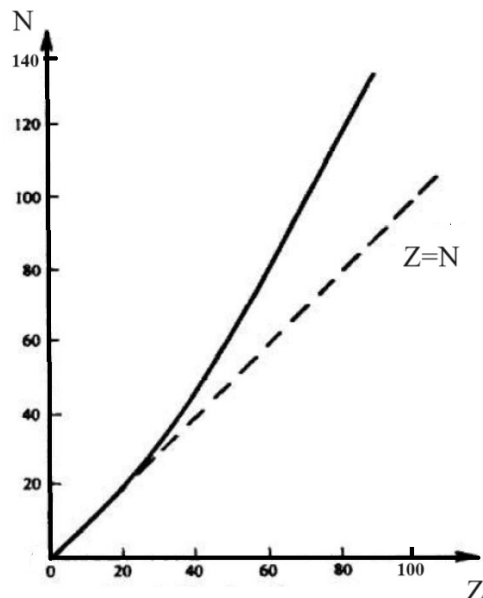


Fig. 2.

Let's consider the (3) and let's multiply it by c^2 , so getting:

$$Mc^2 = [Zm_p + (A-Z)m_n]c^2 - b_1c^2A + b_2c^2A^{2/3} + b_3c^2Z^2A^{-1/3} + b_4c^2(A-2Z)^2A^{-1} + b_5c^2A^{-3/4}.$$

Now, let's evaluate the binding energy:

$$E_b = [Zm_p + (A-Z)m_n]c^2 - Mc^2 = b_1c^2A - b_2c^2A^{2/3} - b_3c^2Z^2A^{-1/3} - b_4c^2(A-2Z)^2A^{-1} - b_5c^2A^{-3/4} = \\ = a_1A - a_2A^{2/3} - a_3Z^2A^{-1/3} - a_4(A-2Z)^2A^{-1} - a_5A^{-3/4};$$

Now, if we consider an average $b_5 = 0$ (because of the range in which b_5 is), we have:

$$E_b = a_1A - a_2A^{2/3} - a_3Z^2A^{-1/3} - a_4(A-2Z)^2A^{-1} \quad (5)$$

For low Z , for the nuclei we have approximately $Z=N$, while when Z increases, the number of neutrons N tends to be higher than Z . In fact, the most stable nucleus with a given constant mass number A ($A=N+Z$) is that which has the highest binding energy, and such a maximum can be evaluated by putting to zero the derivative of the (5) with respect to Z :

$$\frac{\partial E_b}{\partial Z} = 0 = -2a_3ZA^{-1/3} + 4a_4(A-2Z)A^{-1}, \text{ so:}$$

$$Z = \frac{A}{2 + \frac{a_3}{2a_4}A^{2/3}} = \frac{A}{2 + \frac{c^2b_3}{2c^2b_4}A^{2/3}} = \frac{A}{2 + \frac{b_3}{2b_4}A^{2/3}} = \boxed{\frac{A}{2 + 0,0150A^{2/3}}} = Z \quad (6)$$

which is represented by the well known graph in Fig. 2. In fact, for small A , the latter term in the denominator can be neglected and we get $Z=A/2=(N+Z)/2$, that is: $Z=N$.

-Radioactivity:

- α decay: ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{90}^{234}\text{Th} + {}_2^4\alpha$, ${}_2^4\alpha$ is a nucleus of helium whose velocity is approx. 20.000 km/s. The α radiation is ionizing, but very little penetrating (just a few cm through the air).

- β^- decay: (decay of a free neutron in 15 min) $n \rightarrow p + e^-(\beta) + \bar{\nu}$

example: ${}_{92}^{239}\text{U} \rightarrow {}_{93}^{239}\text{Np} + {}_{-1}^0e^-(\beta) + \bar{\nu}$; the velocity of the electrons β is $v \approx c$ and they are ionizing, but less than the α particles.

Normally, a nuclide decays just through β or just through α , except for actinium-227 (1,2% of β).

- β^+ decay: it consists in the emission of a positron e^+ ; example:

$${}_{7}^{12}\text{N} \rightarrow {}_6^{12}\text{C} + e^+ + \nu \quad (\nu \text{ is a neutrino})$$

- γ radiation: the new nucleus we have, after a decay, is often excited and later releases energy through γ photons ($\lambda = (10^{-1} \div 10^{-3})\text{\AA}$). γ can go through thick layers of Pb.

Other kinds of radioactivity, less common, are the emission of a positron, we already saw (but only from artificial nuclei) and the electron capture of an e^- of the K shell, together with the emission of

X-rays, after that the hole left by the electron is taken; as an example: $e^- + {}_4^7\text{Be} \rightarrow {}_3^7\text{Li} + \nu$.

-The Radioactive Decay Law:

$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$, where λ is the decay constant and the $-$ sign is there because the nuclei N , because of the decay, decrease with time. In fact, dN is obviously proportional to time and to N . By integrating the previous equation, we get: $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$. Let's calculate the half-life θ :

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda \theta}, \text{ so: } \theta = \frac{0,693}{\lambda}. \quad (7)$$

The mean lifetime of a radioactive nucleus is $T_m = 1/\lambda$; in fact, if we consider a sample N_0 and we

wait until all nuclei decay, we will have: $T_m = \frac{\int_{N_0}^0 t dN}{\int_{N_0}^0 dN} = -\frac{1}{N_0} \int_{N_0}^0 t dN$ and because of: $N = N_0 e^{-\lambda t}$,

we have: ($N=N_0 \rightarrow t=0$ and $N=0 \rightarrow t=\infty$):

$$T_m = -\frac{1}{N_0} \int_{N_0}^0 t dN = -\frac{1}{N_0} \int_0^\infty t (-\lambda N_0 e^{-\lambda t} dt) = \lambda \int_0^\infty t e^{-\lambda t} dt = \lambda \left(\frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{1}{\lambda} .$$

Most of radioactive nuclei have $N > 80$.

There exist three radioactive groups (see Fig. 3):

1) U-238 ($\theta = 4,5 \times 10^9$ years)

2) U-235 ($\theta = 7,1 \times 10^8$ years)

3) Th-232 ($\theta = 1,4 \times 10^{10}$ years)

All of them end up with lead (Pb).

The unit to measure the radioactivity is the curie [Ci] ; the Ci is the activity of a sample where we have $3,7 \times 10^{10}$ disintegrations per second ($\frac{dN}{dt} = 3,7 \cdot 10^{10}$). (It is also the activity of 1g of ^{226}Ra .)

Because of the (7) and being, for the $^{66}_{28}\text{Ni}$: $\theta = 54,6 \text{ h} = 1,9656 \times 10^5 \text{ s}$, then, for the (7) indeed, we

have: $\lambda = \frac{0,693}{\theta} = 3,526 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and so $\left| \frac{dN}{dt} \right| = 3,7 \cdot 10^{10} = |\lambda N| = 3,526 \cdot 10^{-6} N$, from which:

$N = 1,05 \cdot 10^{16}$ nuclei (which give 1 Ci). As 1 kmol of Ni corresponds to 66 kg and contains a number $N_A = 6,022 \times 10^{26}$ of particles, then:

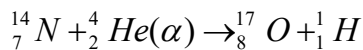
$\frac{66 \text{ kg}}{6,022 \cdot 10^{26}} = \frac{x}{1,05 \cdot 10^{16}} \rightarrow x = 1,15 \cdot 10^{-9} \text{ kg}$ (such a mass of Ni gives 1 Ci). The inverse of x gives

the Specific Activity "a": $a = 8,7 \times 10^8 \text{ Ci/kg}$. As, for the previous proportion:

$$x = \frac{A \cdot 1,05 \cdot 10^{16}}{N_A} = \frac{A \cdot 3,7 \cdot 10^{10}}{\lambda N_A}, \text{ then: } a = \frac{\lambda N_A}{A \cdot 3,7 \cdot 10^{10}} .$$

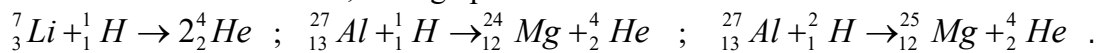
In the SI international system they use the bequerel [Bq], corresponding to 1 disintegration/s.

-The first induced nuclear reaction (Rutherford 1919):

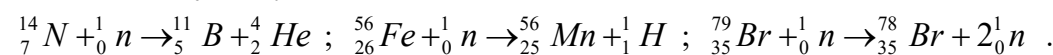
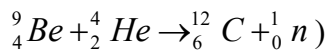


When N is too high (and so for high Z, over the argon), we ordinarily do not have anymore reactions with the α , because of the coulombian repulsion.

-Induced nuclear reactions, through protons and deuterons:



-Nuclear reactions caused by neutrons: (we get neutrons by bombarding beryllium with α particles:



Sometimes a neutron is absorbed: $^{197}_{79}\text{Au} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{198}_{79}\text{Au} + \gamma$.

-First case of artificial radioactivity (I. and M-J Curie - 1934):



Nuclear Fission:

Bombardment with slow neutrons (thermal ones $\rightarrow T=300K \rightarrow kT=0,026eV$) ; the fast ones can be slowed down through a moderator. In order to start, control and stop a reactor, there are extractable moderating (control) bars. Thermal neutrons have a high probability to produce further fissions.

Natural “fuels”: U-235 (which is the 0,7% of all the natural uranium).

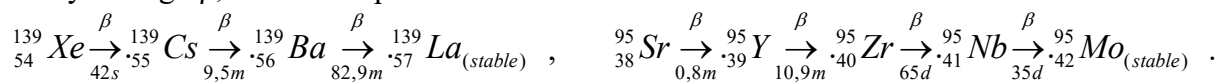
Artificial “fuels” : U-233 and Pu-239 .

Products from the fission have an N between 70 and 160; we have a peak of probability for N=95 and 140. Each nucleus releases approximately 2,5 neutrons.

Examples with U-235: ${}_{92}^{235}U + n \rightarrow {}_{56}^{142}Ba + {}_{36}^{91}Kr + 3{}_0^1n$; ${}_{92}^{235}U + n \rightarrow {}_{51}^{133}Sb + {}_{41}^{101}Nb + 2{}_0^1n$;

${}_{92}^{235}U + n \rightarrow {}_{54}^{139}Xe + {}_{38}^{95}Sr + 2{}_0^1n$.

Products are radioactive as well, as N/Z=1,55 , as well as the U-235 which produced them, so they decay through β ; as an example:



The loss of mass with the fission is the 0,09% of the initial mass.

The Multiplication Factor K is the ratio between the number of fissions of a generation of neutrons and the number of fissions of the previous one; if K becomes >1 , they have the chain reaction; $K>1$ when we get over the critical volume, or over the critical mass as well; with a $K=2$, the explosion starts in $10^{-6}s$.

In the nuclear power plants they often use natural uranium, but just the 235 is active, while to the

238 happens what follows: ${}_{92}^{238}U + {}_0^1n \rightarrow {}_{92}^{239}U + \gamma$, but ${}_{92}^{239}U \xrightarrow{\beta, 23,5m} {}_{93}^{239}Np + \beta$ and then:

${}_{93}^{239}Np \xrightarrow{\beta, 2,35d} {}_{94}^{239}Pu + \beta$ (self-fertilization/breeding); ${}_{94}^{239}Pu$ is fissile (!) and with a $t_{1/2}=24.000$ years.

Nuclear fusion:

In nuclear fusion the loss of mass is the 0,6%. It takes 100 millions degrees to make the nuclei get together. Nowadays it's still difficult to make a controlled fusion. On the contrary, the uncontrolled one is simple (H bomb), where the T needed is reached through a classical atomic (fission) preexplosion.

Deuterium D, in nature, is the 0,015% of all the hydrogen, so the oceans have plenty of it.

Examples on fusion reactions:

${}_1^2D + {}_1^2D \rightarrow {}_2^3He + {}_0^1n$, $E=3,25MeV$ (an atom of U-235 in fission gives 200MeV)

${}_1^2D + {}_1^2D \rightarrow {}_1^3T + {}_1^1H$, $E=4MeV$

${}_1^3T + {}_1^2D \rightarrow {}_2^4He + {}_0^1n$, $E=17,6MeV$

${}_2^3He + {}_1^2D \rightarrow {}_2^4He + {}_1^1H$, $E=18,3MeV$

The use of tritium is more efficient, with respect to the use of deuterium, but as well as the common hydrogen, the tritium has long periods storage problems, as it easily leaks out of the valves of containers, so it must be produced on site by using the neutrons generated by the fusion reactions themselves or those generated by an auxiliary fission plant, in order to carry out a neutron bombardment of lithium isotopes, which gives tritium indeed.

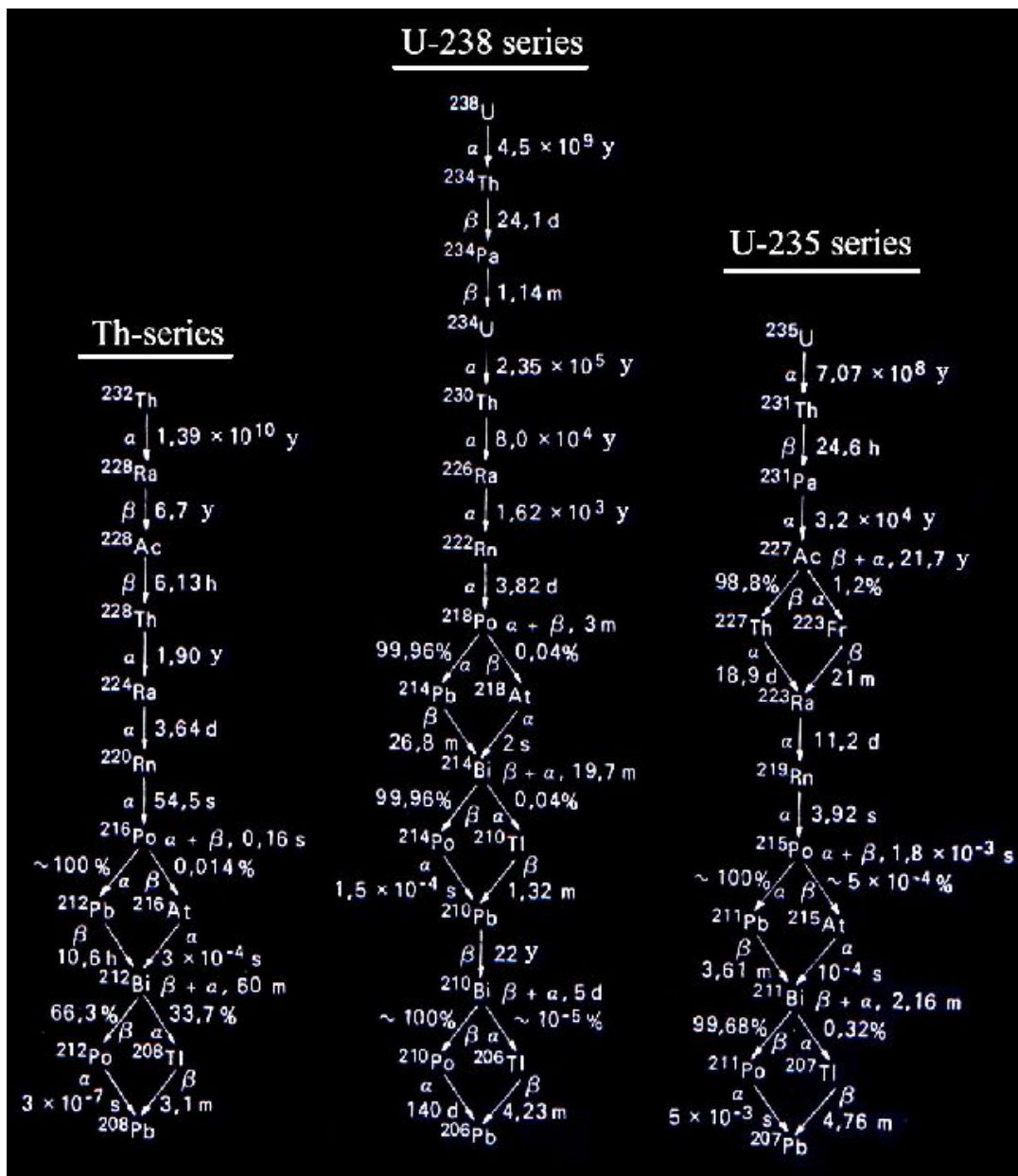


Fig. 3: The three series (radioactive groups).

Curiosities: elements with an even Z , such as carbon and oxygen, are more abundant as they come out of nuclear reactions in the stars, where there is a lot of helium (even Z) and the fusion of nuclei with an even Z gives nuclei with even Z as well. Moreover, as neutrons are not rejected by nuclei, because they are neutral, they are easily captured from the nuclei themselves, so increasing A , and they can also decay and give protons; this makes us come up to the iron, in all the stellar processes, included those of formation of supernovae, and even up to the uranium. The same phenomenon of creation of heavy elements, after a fast bombardment with neutron, has been observed in the 50's during the tests of explosions of atomic bombs. No nucleus with $A=5$ or 8 has ever been observed in nature. Abundance of elements in the universe: 1)- ^1H ($\sim 75\%$), 2)- ^4He ($\sim 25\%$), 3)- ^{16}O , 4)- ^{12}C .

Dating through meteorites: by making it a bit easier, when the (235 and 238) uranium was formed, after the explosion of the supernova from which, later, our solar system originated, the ratio between the concentrations of U-235 and U-238 was:

$\left. \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right|_{\text{initial}} = 1,65$; in fact, according to Fig. 3, we see that the ^{235}U decays into an isotope of lead ^{207}Pb , while the ^{238}U decays into an isotope of lead ^{206}Pb , while the common lead, which never changed in concentration since its formation, is the ^{204}Pb . Then, if, as an example, in a crystal of zircon, we measure the concentrations of ^{235}U , ^{238}U , ^{204}Pb , ^{207}Pb and ^{206}Pb , it follows that:
 $^{235}\text{U}_i = ^{235}\text{U}_f + ^{207}\text{Pb}$ and $^{238}\text{U}_i = ^{238}\text{U}_f + ^{206}\text{Pb}$ and from all that it came out that:

$$\left. \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right|_{\text{initial}} = 1,65 . \quad (\text{if we also have thorium, then we can measure also the } ^{208}\text{Pb})$$

The decay constants, as well as we can see in the data here reported so far, are:

$$\lambda_{235} = 0,97 \cdot 10^{-9} \text{ year}^{-1} \quad \text{and} \quad \lambda_{238} = 0,15 \cdot 10^{-9} \text{ year}^{-1} . \quad \text{Up to now, on the contrary, in}$$

meteorites we find: $\left. \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right|_{\text{final}} = 0,0072$ and being that, for what has been said in the previous

pages, $U_f = U_i e^{-\lambda t}$, it follows that: $\frac{^{235}\text{U}_f}{^{238}\text{U}_f} = \frac{^{235}\text{U}_i}{^{238}\text{U}_i} e^{-t(\lambda_{235} - \lambda_{238})}$, that is: $0,0072 = 1,65 e^{-0,82 \cdot 10^{-9} t}$,

so: $0,0072 = 1,65 e^{-0,82 \cdot 10^{-9} t}$ and finally: $t = \frac{10^9}{0,82} \ln\left(\frac{1,65}{0,0072}\right) = 6,627 \cdot 10^9 \text{ years}$ which is around the believed age of our solar system.

Dating through the carbon-14 (1946): the carbon-14 (a.m.=14,003241), in the atmosphere is an exception and it is continuously produced in the high atmosphere itself (troposphere and stratosphere, between 9 and 15 km), by the collision among neutrons generated by cosmic rays and nitrogen atoms in the atmosphere, so that carbon-14 is, in the end, a not so small percentage of all carbon into the CO_2 in the atmosphere; $^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + ^1_1\text{H}$.

Plants, through the photosynthesis, get carbon from the atmosphere through the CO_2 indeed. All the animals, on the contrary, do that by having plants. When an organism dies, it ceases to get ^{14}C and the isotope ^{14}C into its body starts decaying into $^{14}_7\text{N}$ with a half-life time θ of 5.730 (± 40) years.

So, by measuring the concentration of ^{14}C in a dead organism, we can figure out its age up to 60.000 years back; $^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$ (via β).

In the atmosphere, we have: $\frac{^{14}_6\text{C}}{^{12}_6\text{C}} = 1,3 \cdot 10^{-12}$; so:

$$^{14}_6\text{C}_{\text{sample}} = ^{14}_6\text{C}_{\text{at_death}} e^{-\lambda_{\text{C-14}} t} = 1,3 \cdot 10^{-12} \cdot ^{12}_6\text{C} \cdot e^{-\lambda_{\text{C-14}} t}, \quad \text{and} \quad \lambda_{\text{C-14}} = \frac{0,693}{\theta} = 3,84 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}, \quad \text{so:}$$

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{C-14}}} \ln\left(\frac{1,3 \cdot 10^{-12} \cdot ^{12}_6\text{C}}{^{14}_6\text{C}_{\text{sample}}}\right) .$$

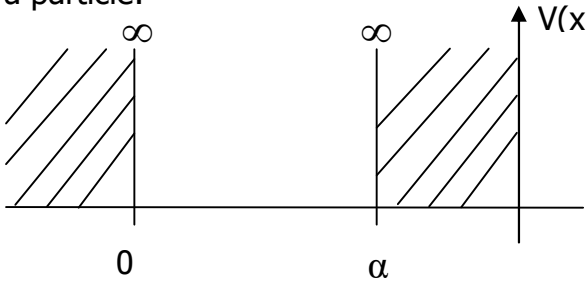
Appendix 6: Fermions and energy.

By considering the nucleons as particles obviously confined in a limited space, we consider a potential box with a standing wave inside which follows the Schrodinger's Equation.

We know from quantum mechanics that $p = \hbar k$ and $E = \frac{p^2}{2m} + V$, from which:

$$p^2 = 2m(E - V) \text{ and then we have the Schrodinger's Eq.: } \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0 .$$

Now, in a potential box, where V is infinite out of the box and is zero inside, we have, for a particle:

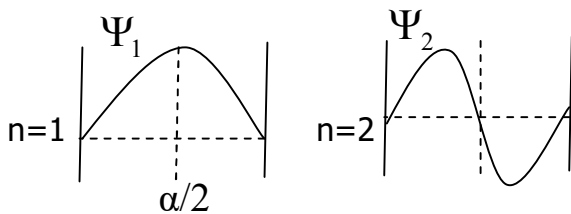


$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2Em}{\hbar^2}\Psi = 0 . \text{ This equation gives solutions like:}$$

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} , \text{ but } \Psi(x) = 0 \text{ when } x=0, \alpha , \text{ so } A=-B \text{ and so:}$$

$$\Psi(x) = 2iA \sin kx = C \sin kx \text{ and } \Psi(\alpha) = C \sin k\alpha = 0 \rightarrow k\alpha = n\pi \rightarrow k = \frac{n\pi}{\alpha}$$

$$p = \hbar k = \frac{n\pi}{\alpha} \hbar , \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m \alpha^2} \text{ and } \Psi_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi x}{\alpha}\right)$$



At last, out of a question of normalization to one of the probability, we have:

$$\int_0^\alpha |\Psi_n|^2 dx = 1 = C^2 \int_0^\alpha \sin^2\left(\frac{n\pi x}{\alpha}\right) dx = C^2 \frac{1}{2} \alpha = 1 , \text{ from which: } \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\alpha}} \sin\left(\frac{n\pi x}{\alpha}\right) .$$

Now, in three dimensions, for a box with sides a, b, c , we have:

$$p_x = \frac{\pi \hbar}{a} n_1 , \quad p_y = \frac{\pi \hbar}{b} n_2 , \quad p_z = \frac{\pi \hbar}{c} n_3 ,$$

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) ,$$

$$\Psi = C' \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \sin \frac{n_2 \pi y}{b} \sin \frac{n_3 \pi z}{c} . \text{ Now, in case of a cube:}$$

$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} k^2$; we can have identical k for various values of n_1, n_2 and n_3 . The degeneration order for k and, in the end, for E, is called g. $k^2 = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$ is the equation of a sphere and of course we only consider the octant with positive n_1, n_2 and n_3 . If, as an example, n_1, n_2 and n_3 can have only value 1, that is if we have (1,1,1), then we have just one state, that is (1,1,1) indeed, while if, still as an example, n_1 can be both 1 and 2, then we will have two states; therefore, the total number of states is given by $n_1 \times n_2 \times n_3$, that is by the volume. So, the number of states $N(E)$ whose energy is between 0 and E is:

$$N(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi k^3 \right) = \frac{\pi}{6} V \left(\frac{2mE}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} E^{3/2} , \quad (\text{A-1.1})$$

where $V=a^3$. Please, pay attention to the fact that at the beginning we used $\hbar$ (cut $h = h/2\pi$) and later we used a normal h. On the contrary, in order to have the number of states whose energy is between 0 and dE, we derive the (A-1.1):

$$dN(E) = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE \stackrel{\text{def}}{=} g(E) dE , \text{ so:}$$

$$g(E) = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} \quad (\text{A-1.2})$$

is the number of possible states per unit of energy at the energy E ($=p^2/2m$ and $dE/dp=p/m$). If now we define g(p) so that $dN=g(p)dp=g(E)dE$, we will have: $g(p)=g(E)dE/dp=4\pi V p^2/h^3$. Similarly,

$$g(f) = g(p) \frac{dp}{df} = \frac{4\pi V f^2}{c^3} , \quad (\text{A-1.3})$$

as $p=h/\lambda$ and $\lambda=c/f$, from which: $p=hf/c$.

Appendix 7: QUANTUM STATISTICS - THE FERMI-DIRAC'S DISTRIBUTION LAW.

n_i particles in level E_i
(g_i boxes (max. 1 particle each), in level E_i) - $n_i \leq g_i$



| subdivisions among boxes, due to the quantization

○ Particle

○ No Particle

(just one for every box, for the Pauli Exclusion P.)

It refers to particles which obey to the Pauli's Exclusion Principle; in every level E_i , n_i particles can be contained and n_i can be g_i , as a maximum; beyond that value, the Pauli's Exclusion Principle is violated. The first particle in E_i is put in one of the allowed states g_i ;

the second one goes to the left states ($g_i - 1$) and so on; then, about the total probability, we preliminarily have: $g_i(g_i - 1) \dots (g_i - n_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)!}$; then, we have to divide by $n_i!$, because of reasons of swapping and permutability of the n_i particles. Therefore:

$$P = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (\text{and also reminding of } N = \sum_i n_i \rightarrow \sum_i dn_i = 0 ,$$

$$U = \sum_i n_i E_i \rightarrow \sum_i E_i dn_i = 0 \quad \text{and} \quad \ln x! = x \ln x - x .$$

$$\ln P = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)]$$

$$-d(\ln P) = \sum_i [\ln n_i - \ln (g_i - n_i)] dn_i = 0$$

So we have the following identities: $\sum_i [\ln n_i - \ln (g_i - n_i)] dn_i = 0$, $\sum_i dn_i = 0$ and

$\sum_i E_i dn_i = 0$ and we solve that by the Lagrange Multipliers Method, so we make them join

together by linearly combine them: $\sum_i (\ln n_i - \ln (g_i - n_i) + \alpha + \beta E_i) dn_i = 0$, that is:

$$\ln n_i - \ln (g_i - n_i) + \alpha + \beta E_i = 0 \quad , \text{ and so: } \frac{n_i}{(g_i - n_i)} = e^{-\alpha - \beta E_i} , \text{ that is:}$$

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1} . \quad \text{Now we use the result from the Maxwell-Boltzmann's statistics, that}$$

is: $\beta = 1/kT$ and we also define: $\varepsilon_F = -\alpha kT$ (Fermi Energy). It follows that:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - \varepsilon_F)/kT} + 1} \quad (\text{on a discrete basis}). \quad \text{In the continuum, } g_i \rightarrow g(E)dE , \text{ and so:}$$

$$\boxed{\frac{dn}{dE} = \frac{g(E)}{e^{(E - \varepsilon_F)/kT} + 1}} \quad (\text{Fermi-Dirac's Distribution Law}) \quad (\text{A-2.1})$$

Now we notice that $\lim_{T \rightarrow 0} e^{(E_i - \varepsilon_F)/kT} = 0$, if $(E_i - \varepsilon_F) < 0$, and is

∞ , if $(E_i - \varepsilon_F) > 0$. Therefore, when $T \rightarrow 0$, $\rightarrow E_i = \varepsilon_F$ and they are completely occupied levels ($n_i = g_i$), while the others are completely empty ($n_i = 0$) .

When $T=0$, zero energy levels are not allowed, like in the Maxwell-Boltzmann's situation; ε_F is the Fermi Energy and θ_F is the Fermi Temperature ($\theta_F = \varepsilon_F/k$).

Anyway, when $T \neq 0$, with $E_i = \varepsilon_F$ we have that $n_i = g_i/2$, so a 50% probability.

Gas of nucleons:

Now we consider the (A-1.2), that is: $g(E) = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2}$; we have a double $g(E)$

because of the different orientations of the spins and so the (A-2.1) becomes:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{E^{1/2}}{e^{(E-\varepsilon_F)/kT} + 1} \quad (\text{A-2.2})$$

Now, about the number of nucleons per unit of volume ($\times 1/V$), we have that:

$$n[m^{-3}] = \int_0^E g(E)dE = \frac{8\pi(2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^E E^{1/2}dE = \frac{16\pi(2m^3)^{1/2}}{3h^3} E^{3/2} \quad (\text{A-2.3})$$

Now, if n_0 is the TOTAL number of nucleons per unit of volume, in correspondance of it we have that $E=\varepsilon_F$, as we stated that for $T=0$ the $E_i=\varepsilon_F$ are completely occupied, from which, for the (A-2.3):

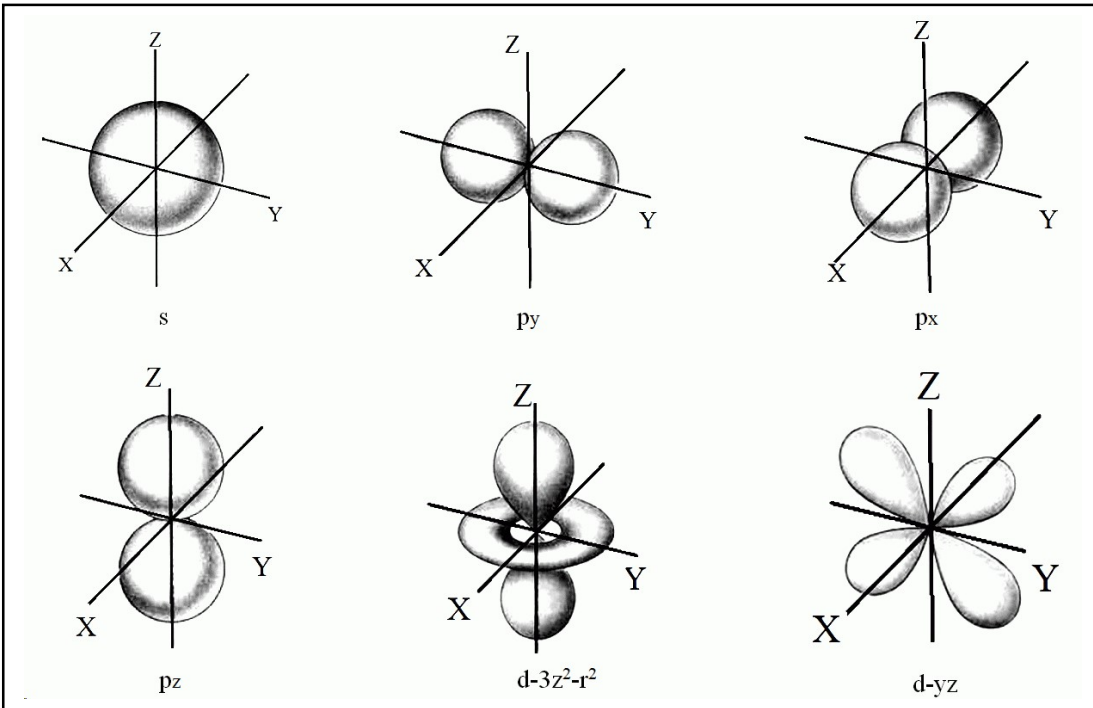
$$n_0[m^{-3}] = \frac{16\pi(2m^3)^{1/2}}{3h^3} \varepsilon_F^{3/2} \quad (\text{A-2.4})$$

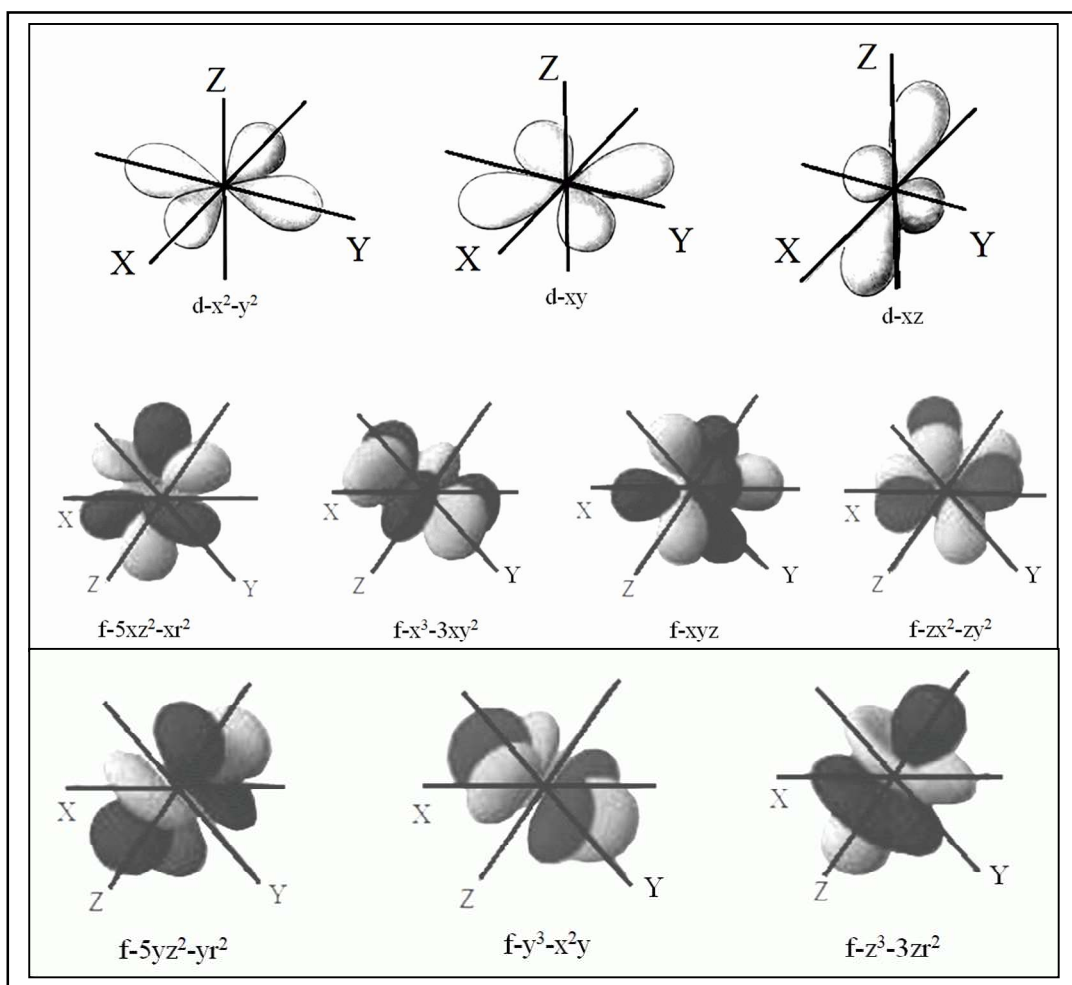
that is: $\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3}$. Now we figure out the total energy E_{TOT} of N fermions at

very low temperatures: $T \sim 0 \rightarrow \frac{1}{e^{(E-\varepsilon_F)/kT} + 1} \sim 1$, then: $U = \int E dn = \int E \frac{dn}{dE} dE$ and for the (A-2.2) and (A-2.4):

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\varepsilon_F} E \frac{dn}{dE} dE = \int_0^{\varepsilon_F} E \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^{\varepsilon_F} E^{3/2} dE = \\ &= \frac{16\pi V(2m^3)^{1/2}}{5h^3} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = U. \end{aligned} \quad (\text{A-2.5})$$

Appendix 8: Atomic orbitals.





The wave function which describes such orbitals is:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \phi_{E,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

It is in spherical coordinates (r, θ, φ) because the calculations are easier than the cartesian(xyz), as we will show later. Such an equation will be proved below. Let's start by reminding that the shape of the orbitals is given by $Y_l^m(\theta, \varphi)$ as by this function we know how the probability to meet the electron changes with moving up and down and left and right (θ, φ) . The function $\phi_{E,l}(r)$, on the contrary, just tells us how the probability changes with moving radially (r) (but keeping (θ, φ) unchanged) and so, how it increases or decreases in its intensity, so letting us draw by dots (with thicker or thinner density) the orbital along r.

Let's not forget that the true probability is not $\Psi(r, \theta, \varphi)$, but, more exactly, $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$. Here are the first values for Y:

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad Y_2^0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad Y_2^{\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm i2\varphi}, \quad \text{from which, after having reminded}$$

through Euler, that $e^{\pm i\varphi} = \cos \varphi \pm i \sin \varphi$, and after having shown for every one of them the m values and finally noticing around which axis the symmetry is developed: (as an example, if φ doesn't appear, then the symmetry is around z, when θ changes)

$$s = Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad p_z = Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad p_x = Y_1^{+1} \propto \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot \cos \varphi, \quad p_y = Y_1^{-1} \propto \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot \sin \varphi,$$

$$d_{3z^2-r^2} = Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1), d_{xz} = Y_2^{-1} \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi,$$

$$d_{yz} = Y_2^{+1} \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi, d_{x^2-y^2} = Y_2^{-2} \propto \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\cos 2\varphi,$$

$$d_{xy} = Y_2^{+2} \propto \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\sin 2\varphi.$$

About the more complex f orbitals, similar reasonings can be carried out and we leave them to the reader, as an exercise. So, by changing θ and φ , the relevant orbits are described, with all the shapes shown in the above figures.

preamble on the mean value of an operator:

we know that by (Ψ, Ψ) we mean the following: $\int \Psi^*(\vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t) d^3x$, which is 1 for normalized Ψ . We talk about probability P as a function of the space (x or $\vec{x}$) and proportional to the square modulus of the wave function:

$$P \propto |\Psi(\vec{x}, t)|^2 = \Psi(\vec{x}, t) \Psi^*(\vec{x}, t), \text{ where } \Psi^*(\vec{x}, t) \text{ is the complex conjugated of } \Psi(\vec{x}, t)$$

(i swapped with -i). If then you want to calculate the mean value (over the space) for an operator F, we can use the weighed mean value calculation, where the weight evaluated for every point where you want to calculate the mean value, is $\Psi(\vec{x}, t) \Psi^*(\vec{x}, t)$:

$$\langle F \rangle = (\Psi, F\Psi) = \int \Psi^*(\vec{x}, t) F\Psi(\vec{x}, t) d^3x$$

preamble on fundamental commutators:

we define the commutator of the operator A with the operator B: $[A, B] = AB - BA$. Now, in case A and B are just numbers, their commutator will be zero, but if they are operators, then things can be different.

For fundamental commutators, we have:

$$[x_i, x_j] = x_i x_j - x_j x_i = 0 \quad (x = \text{position})$$

$$[p_i, p_j] = (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i})(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}) - (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j})(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}) = 0, \text{ (we saw that } p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \text{)}.$$

$$[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij};$$

in fact, if you apply the commutator to an auxiliary and generic operator φ :

$$[x_i, p_j]\varphi = x_i(-i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}) - (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j})(x_i \varphi) = -i\hbar x_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} + i\hbar \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \varphi + i\hbar x_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} = i\hbar \delta_{ij} \varphi$$

where δ_{ij} is the Kronecker's Delta, and is 0 if $i \neq j$ and 1 if $i = j$. In fact, as x_i and x_j are orthogonal and linearly independent (as x, y and z are), we really have $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$.

About the commutator $[t, E]$: (as $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$)

$$[t, E]\varphi = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(t\varphi) = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} - i\hbar \frac{\partial t}{\partial t} \varphi - i\hbar t \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -i\hbar \varphi \text{ and so: } [t, E] = -i\hbar$$

preamble on the eigenvalue equation and on deviations:

as x_i is a certain position on a certain axis (for instance, $x_1=x$, $x_2=y$, $x_3=z$), then also Ψ_i is a certain state i, considered as a component i of a wave function Ψ in a maybe infinite-dimension space i=infinite).

If states “i” exist, where an operator F (which can be simply a real number f) has a well defined value, then we have: $\langle F \rangle_i = f_i$.

F should be an ”observable”, likely. Then, we know the definition of mean square deviation ΔF for F and we want it becomes zero:

$\Delta F = \sqrt{\langle F^2 \rangle_i - \langle F \rangle_i^2} = 0$. We also define the “simple deviation” Δ_F :

$\Delta_F = F - \langle F \rangle_i$. Then, we have:

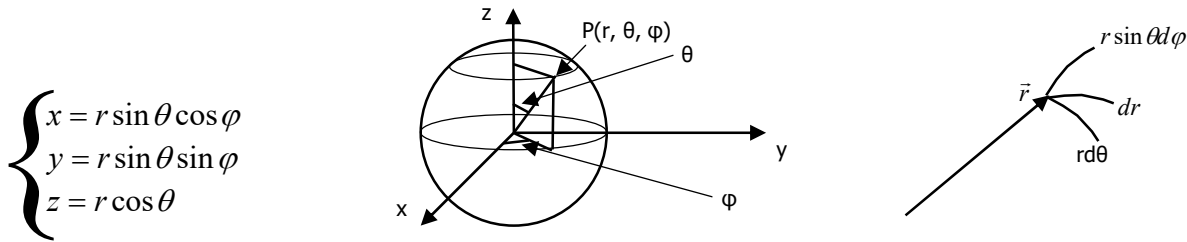
$\langle \Delta_F^2 \rangle_i = \langle (F - \langle F \rangle_i)^2 \rangle_i = \langle F^2 \rangle_i + \langle F \rangle_i^2 - 2\langle F \rangle_i \langle F \rangle_i = \langle F^2 \rangle_i - \langle F \rangle_i^2 = (\Delta F)^2$. Now, the request

according to which: $\Delta F = 0$, becomes as follows: $\langle \Delta_F^2 \rangle_i = 0 = (\Psi_i, \Delta_F^2 \Psi_i) = 0$. And as F is an observable, then hermitian ($F^* = F$), also Δ_F will be hermitian, and so we can write:

$\langle \Delta_F^2 \rangle_i = (\Psi_i, \Delta_F^2 \Psi_i) = (\Delta_F \Psi_i, \Delta_F \Psi_i) = \int |\Delta_F \Psi_i|^2 d\xi = 0$, from which: $\Delta_F \Psi_i = 0$, that is: $F \Psi_i = f_i \Psi_i$, which is the eigenvalue equation for F.

preamble on Spherical Coordinates

We are going to work with spherical coordinates (ρ, θ, φ) as so doing calculations will be much easier, opposite to the Cartesian ones x,y,z.



φ spans between 0 and 2π , while θ does between 0 and π . In fact, as an example, on the polar plane the equation of the circle with its center in the origin is $\rho = R$ (no matter how θ and φ are), while in Cartesian coordinates we have to start from the implicit equation $x^2 + y^2 = R^2$, from which, for the first quadrant xy, we have:

$$y = \sqrt{R^2 - x^2} \quad (\text{much more difficult}) \quad (1)$$

and in order to calculate the surface of the circle, in polar coordinates we consider the thin crown as thick as $d\rho$ and at a distance ρ from the center, whose surface is $dA = 2\pi\rho \cdot d\rho$ and by integrating between 0 and R, we get:

$A = 2\pi \int_0^R \rho \cdot d\rho = \pi R^2$, while with the Cartesian coordinates, we should integrate (1) between 0 and R to have a quarter of A (area below the curve), from which:

$$A = 4 \int_0^R \sqrt{R^2 - x^2} dx = 4 \left[\frac{x\sqrt{R^2 - x^2}}{2} + \frac{R^2}{2} \arcsin \frac{x}{R} \right]_0^R = \pi R^2, \quad (\text{which is a bit more difficult job...}).$$

But now let's jump to the shape of the orbitals and to the understanding why they are like they are and why they are exactly how many they are. Change of coordinates from Cartesian to spherical.

We know that:

$$\left\{ \begin{array}{l} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{array} \right. \quad (2) \quad \left\{ \begin{array}{l} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ \varphi = \arctg \frac{y}{x} \\ \theta = \arccos \frac{z}{r} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (3) \\ (4) \\ (5) \end{array}$$

$$\text{and so: } \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (7) \quad \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (8)$$

$$\text{Now let's differentiate the (3): } r dr = x dx + y dy + z dz \quad (9)$$

$$\text{On the contrary, by differentiating (4): } d\varphi = -\frac{y}{x^2 + y^2} dx + \frac{x}{x^2 + y^2} dy \quad (10)$$

$$(\text{generically: } \partial\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial\varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial\varphi}{\partial z} dz) \text{ and by differentiating (5):}$$

$$-\sin\theta d\theta = -\frac{zx}{r^3} dx - \frac{zy}{r^3} dy + \left(\frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3}\right) dz. \quad (11)$$

(the $-\frac{1}{\sin\theta}$, then brought to the left side, is the derivative of the arccos)

Now, by keeping into account (2) and (9), (10), plus (11), we have:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta \cos\varphi \\ \frac{\partial r}{\partial y} = \sin\theta \sin\varphi \\ \frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (12) \\ (13) \\ (14) \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{r \sin\theta} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r \sin\theta} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (15) \\ (16) \\ (17) \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta \cos\varphi}{r} \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos\theta \sin\varphi}{r} \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin\theta}{r} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (18) \\ (19) \\ (20) \end{array}$$

In fact, about the first system of equations, say (12) is (9) where $dy=dz=0$ and by considering that in order to get x we have to multiply r by $\sin\theta$ first, to project it on the xy plane, so getting the projection r_p and then such a projection has to be multiplied by $\cos\varphi$ to get x indeed. In other

words, (9) with $dy=dz=0$ tells us that $\frac{dr}{dx} = \frac{x}{r}$, which is really $(\sin\theta \cos\varphi)$, according to the projection reasoning just carried out. About the second system, (15) would be (10) with $dy=0$ and once again upon the above projection reasoning.

At last, about the third system, (18) would be (11) with $dy=dz=0$ and $(z = r \cos\theta)$ and $(x = r \sin\theta \cos\varphi)$.

Finally, let's recall gradient and laplacian in spherical coordinates:

By definition, we have: $\text{grad}V = \nabla V = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k}$; if now we use (6), (7) and (8) to express

$\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ and $\frac{\partial}{\partial z}$ and then we gather all terms with $\frac{\partial}{\partial r}$, we get:

$$(\nabla)_r = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} \hat{i} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} \hat{j} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} \hat{k} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} \hat{i} + \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} \hat{j} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \hat{k} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial r} (\hat{i} \sin \theta \cos \varphi + \hat{j} \sin \theta \sin \varphi + \hat{k} \cos \theta) = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r}. \text{ Similarly, } (\nabla)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \text{ and } (\nabla)_\varphi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

from which, to sum up, we have the components of the gradient in spherical coordinates:

$$(\nabla)_r = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r}, \quad (\nabla)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad \text{e} \quad (\nabla)_\varphi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

In order to achieve the scalar laplacian, its definition in Cartesian coordinates is:

$\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ and in order to calculate every one of those terms, we will first derivate again (6), (7) and (8) and use the results in the above formula for the laplacian, so obtaining:

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

The angular momentum in the atom

We saw that $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ and $E = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$. Now, about the angular momentum $L = mvr$ we know that if a mass point m orbits at r distance from a center point and does it by speed v , we have: ($p = mv$):

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad L = r \times p = -i\hbar r \times \nabla \quad (\text{vector product}) \text{ and as (obviously): } -i\nabla = \left(-i \frac{\partial}{\partial x}, -i \frac{\partial}{\partial y}, -i \frac{\partial}{\partial z}\right),$$

then: $L_x = -i\hbar(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y})$, $L_y = -i\hbar(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z})$, $L_z = -i\hbar(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$ and

$$L^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. \quad (21)$$

By taking into account the above expression for L_z and considering (21) and (12).....(20), we get:

$$L_z = -i\hbar \left[r \sin \theta \cos \varphi \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - r \sin \theta \sin \varphi \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right],$$

which reduces a lot by mutual elimination of terms, so yielding:

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \text{ Similarly, we get the following:}$$

$$L_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad L_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \text{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \text{ and finally, by (21), we}$$

$$\text{calculate: } L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (22)$$

The last equality is due to the obvious development: $\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$.

To reach (22), we just show, as an example, the calculation for L_x^2 and we will carry out all products one by one, without using ready-to-use formulas on square $a+b$ and so on, as here we are dealing with operators:

$$L_x^2 = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = -\hbar^2 \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \right.$$

$$\left. + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \text{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \text{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \text{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) =$$

$$= -\hbar^2 [\sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \sin \varphi \cos \varphi (1 + \operatorname{ctg}^2 \theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{ctg} \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \\ - \sin \varphi \cos \varphi \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos^2 \varphi \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}]$$

and a similar expression for L_y^2 and a short one for L_z^2 . Later, by summing up all the terms, many of them will join or cancel, so leading us to (22) indeed.

Please note that $[\varphi, L_z] = i\hbar$.

About the kinetic energy operator T , we saw that $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ and $T = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$, but we also

showed that: $\Delta = \frac{1}{r^2} (\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2})$ and a comparison between this equation and (22) tells us that:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}, \text{ from which:} \\ p^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L^2}{r^2} = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}, \quad (23)$$

after naming $p_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = -\hbar^2 (\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r})$, and after having developed the derivative of a product: $\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})$.

Schrodinger's Equation for the atom

We are obviously in a field of forces with a central symmetry generated by the nucleus, so:

$$V(\vec{r}) = V(r), \quad H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(r), \quad p^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \text{ and, according to Schrodinger,}$$

$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$, that is:

$$\frac{1}{2m} (p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}) \Psi + V(r) \Psi = E \Psi, \text{ or:} \\ r^2 [p_r^2 + 2m(V(r) - E)] \Psi(\vec{r}) = -L^2 \Psi(\vec{r}), \quad (24)$$

where (let's remind it):

$$L^2 = -\hbar^2 (\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}) = -\hbar^2 (\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}).$$

Let's find solutions for (24) with separated variables: $\Psi(\vec{r}) = \Phi(r)Y(\theta, \varphi)$; by introducing it into (24) and after naming by $R = r^2 [p_r^2 + 2m(V(r) - E)]$ the $f(r)$ factor of (24) itself, we have:

$R\Phi(r)Y(\theta, \varphi) = -L^2\Phi(r)Y(\theta, \varphi)$, from which:

$$R\Phi(r) = -\Phi(r) \frac{L^2 Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)} \quad (25)$$

and we can name: $\lambda = \frac{L^2 Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)}$, which is clearly constant with respect to r , as both Y and L^2 don't

depend on r . We have:

$$L^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi), \quad (26)$$

which is the eigenvalue equation for L^2 . As already stated, the $Y(\theta, \varphi)$ will give us infos on the shapes of orbitals, while the other function in r , that is $\Phi(r)$, which will be expressed by us as well, will tell us just how high is the probability to find the electron in the orbital, when we get far away from the center or when we get closer to the center along r , without changing θ and φ .

Well, after making (26) explicit, we get:

$$\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{\lambda}{\hbar^2} Y(\theta, \varphi) = 0$$

Out of convenience, let's define $\lambda = \hbar^2 \nu(\nu + 1)$, where ν is constant, as well as λ , of course. This will be more clear later on. From all this:

$$\frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + \nu(\nu + 1) Y(\theta, \varphi) = 0. \quad (27)$$

As well as before, here we look for solutions with separated variables: $Y(\theta, \varphi) = A(\theta)B(\varphi)$; after inserting this into (27):

$$A''B + \cot \theta A'B + \frac{1}{\sin^2 \theta} AB'' + \nu(\nu + 1)AB = 0. \text{ Let's multiply both sides by } \frac{\sin^2 \theta}{AB}: \\ \sin^2 \theta \frac{A''}{A} + \sin \theta \cos \theta \frac{A'}{A} + \nu(\nu + 1) \sin^2 \theta + \frac{B''}{B} = 0. \quad (28)$$

Because of a dimensional matter, we immediately notice that it must be $\frac{B''}{B} = \text{const}$, as $\frac{B''}{B}$ is the only item to depend on just φ , while all the other terms depend on just θ . Therefore, after having noticed that Y is periodical with respect to φ , we can write that: $\frac{B''}{B} = -m^2$ (where $B(\varphi) = e^{im\varphi}$

and $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$). By the way, as $L_z = -i\hbar \partial/\partial \varphi$, and applying L_z to $B(\varphi)$, we have: $L_z B(\varphi) = -i\hbar \partial/\partial \varphi e^{im\varphi} = \hbar m e^{im\varphi} = \hbar m B(\varphi)$, which is an eigenvalue equation for L_z , from which we have the reference to L_z of the quantum number m . The value found for B''/B , if put into (28), yields: $\sin^2 \theta A'' + \sin \theta \cos \theta A' + [\nu(\nu + 1) \sin^2 \theta - m^2]A = 0$. If now we put $\cos \theta = x$, (and so:

$\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin \theta \frac{d}{dx}$, $\frac{d^2}{d\theta^2} = -\cos \theta \frac{d}{dx} + \sin^2 \theta \frac{d^2}{dx^2}$), we have:

$\sin^2 \theta (\sin^2 \theta \frac{d^2 A}{dx^2} - \cos \theta \frac{dA}{dx}) - \sin^2 \theta \cos \theta \frac{dA}{dx} + [\nu(\nu + 1) \sin^2 \theta - m^2]A = 0$; finally, by dividing both sides by $\sin^2 \theta = 1 - x^2$, we get:

$$(1 - x^2) \frac{d^2 A}{dx^2} - 2x \frac{dA}{dx} + [\nu(\nu + 1) - \frac{m^2}{(1 - x^2)}]A = 0 \quad (29)$$

known as Legendre Differential Equation; it has three singularities (fuchsian ones) in $x_0 = \pm 1$ (and at infinite). Those on $x_0 = \pm 1$ are due to the “dangerous” tending to zero of the denominator of $\frac{1}{(1 - x^2)}$

(about the point at the infinite, we will not care much).

Let's write (29) as follows:

$$\frac{d}{dx} [(1 - x^2) \frac{dA}{dx}] + [\nu(\nu + 1) - \frac{m^2}{(1 - x^2)}]A = 0 \quad (30)$$

and let's start by considering the easiest case $m=0$:

$$\frac{d}{dx} [(1 - x^2) \frac{dA}{dx}] + \nu(\nu + 1)A = 0 \quad (31)$$

We look for solutions as a series of powers, like:

$A(x) = x^s \sum_{n=0}^{+\infty} a_n x^n$ and we use that into (31):

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2) \frac{d}{dx} \sum_n a_n x^{n+s}] + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2) \sum_n a_n (n+s) x^{n+s-1}] + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

$$\frac{d}{dx}[\sum_n a_n (n+s) x^{n+s-1} - \sum_n a_n (n+s) x^{n+s+1}] + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

$$\sum_n a_n (n+s)(n+s-1) x^{n+s-2} - \sum_n a_n (n+s+1)(n+s) x^{n+s} + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

Now, into the first summation, we rename n by (n-2):

$$\sum_n a_{n+2} (n+s+2)(n+s+1) x^{n+s} - \sum_n a_n (n+s+1)(n+s) x^{n+s} + \nu(\nu+1) \sum_n a_n x^{n+s} = 0$$

$$\sum_n [a_{n+2} (n+s+2)(n+s+1) - a_n (n+s+1)(n+s) + \nu(\nu+1) a_n] x^{n+s} = 0$$

$$a_{n+2} (n+s+2)(n+s+1) - a_n [(n+s+1)(n+s) - \nu(\nu+1)] = 0$$

$$a_{n+2} = a_n \frac{(n+s+1)(n+s) - \nu(\nu+1)}{(n+s+2)(n+s+1)}$$

Function A is limited in $x=1$ (that is $\theta=0$), so we sooner or later must have: $(n+s+1)(n+s) - \nu(\nu+1) = 0$ in order not to have a divergence, with all coefficients a_n not equal to zero, and as n and s are integer, such must be ν , which will be now called l , and so: $\lambda = \hbar^2 l(l+1)$.

Then, as $+m$ and $-m$ play a role of symmetry, we will have: $-l \leq m \leq l$, or $|m| \leq l$.

Moreover, by a direct use of it, we realize that a solution of (31) is the following:

$$A_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (32)$$

as well as a solution for (30) is:

$$A_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l \quad (33)$$

As an example, when $l=1$ and $m=1$, (33) becomes: $A_1^1(x) = -\frac{1}{2} (1-x^2)^{1/2} \frac{d^2}{dx^2} (x^2 - 1) = -\sqrt{1-x^2}$,

and if we put it into (30), we get $0=0$.

After recalling that we had $Y(\theta, \varphi) = A(\theta)B(\varphi)$, we say: $Y_l^m(\theta, \varphi) = A_l^m(\theta)B_m(\varphi)$

Let's evaluate, through (10), the first $A_l^m(x)$ ones: ($x = \cos \theta$)

$$A_0^0(x) = 1 = \text{const}, \quad A_1^0(x) = x = \cos \theta = \text{const} \cdot \cos \theta, \quad A_1^{\pm 1}(x) = -(1-x^2)^{1/2} = -\sin \theta = -\text{const} \cdot \sin \theta$$

and so on, so having all the Y shown before, here reminded: ($B_m(\varphi) = e^{im\varphi}$)

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad Y_2^0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi}, \quad Y_2^{\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm i2\varphi}.$$

But now we ask ourselves why do we have those particular constants? ($\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$, etc) Well, you

recall that the highest probability all over the space must be 1, from which we get the normalization to 1. So, as an example on case:

$Y_1^0(\theta, \varphi) = A_1^0(\theta)B_0(\varphi) = \text{const} \cdot \cos \theta \cdot e^{i0\varphi} = \text{const} \cdot \cos \theta = C_1^0 \cos \theta$, and after considering that, with reference to the figure on spherical coordinates, θ is spanned by r, while φ is spanned by the

projection of r over the plane x - y , that is $r \sin \theta$, the infinitesimal solid angle $d\Omega$ is given, as we know, by the ratio between the infinitesimal spherical surface dS and r^2 , that is:

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{rd\theta \cdot r \sin \theta d\varphi}{r^2} = d\varphi \sin \theta d\theta. \text{ So, let's integrate over all } \Omega \text{ and let's request that the}$$

highest probability is 1: (θ goes from 0 and π , while φ goes from 0 and 2π)

$$\int_0^{4\pi} (Y_1^0)^*(\theta, \varphi) \cdot Y_1^0(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (C_1^0)^2 \cos^2 \theta d\varphi \sin \theta d\theta = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (C_1^0)^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta =$$

$$= -\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (C_1^0)^2 \cos^2 \theta d \cos \theta = -2\pi (C_1^0)^2 \int_0^\pi \cos^2 \theta d \cos \theta = -2\pi (C_1^0)^2 \left[\frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^\pi = \frac{4}{3} \pi (C_1^0)^2 = 1,$$

that is: $\frac{4}{3} \pi (C_1^0)^2 = 1$, or: $C_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$, which is exactly the coefficient of Y_1^0 . Similarly,

$$\int_0^{4\pi} (Y_1^1)^*(\theta, \varphi) \cdot Y_1^1(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (C_1^1)^2 \sin^2 \theta \cdot e^{-i\varphi+i\varphi} d\varphi \sin \theta d\theta = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (C_1^1)^2 \sin^3 \theta d\theta =$$

$$= 2\pi (C_1^1)^2 \left[-\cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^\pi = \frac{8}{3} \pi (C_1^1)^2 = 1, \text{ so: } \frac{8}{3} \pi (C_1^1)^2 = 1, \text{ and so: } C_1^1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}, \text{ that is exactly}$$

the coefficient of Y_1^1 . And so on.

The shapes of the orbitals would be explained just by what has been explained so far. Out of completeness, as the complete solution of Schrodinger's Equation for the atom is (see above): $\Psi(\vec{r}) = \Phi(r)Y(\theta, \varphi)$, we just have to give a representation of the pure radial function $\Phi(r)$.

Let's remind here (2):

$$R\Phi_{nl}(r) = -\Phi_{nl}(r) \frac{L^2 Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)} = -\lambda \Phi_{nl}(r) = -\hbar^2 l(l+1) \Phi_{nl}(r) = r^2 \{p_r^2 + 2m[V(r) - E]\} \Phi_{nl}(r), \text{ or:}$$

$$-\hbar^2 l(l+1) \Phi_{nl}(r) = r^2 \{p_r^2 + 2m[V(r) - E]\} \Phi_{nl}(r), \text{ from which:}$$

$$\frac{p_r^2}{2m} \Phi_{nl}(r) + [V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}] \Phi_{nl}(r) = E \Phi_{nl}(r) \text{ and after reminding also (26) and the subsequent}$$

$$\text{expressions for } p_r, \text{ that are: } p_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right), \text{ we have:}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \Phi_{nl}(r) + [V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}] \Phi_{nl}(r) = E \Phi_{nl}(r), \text{ or:}$$

$$\Phi_{nl}''(r) + \frac{2}{r} \Phi_{nl}'(r) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \Phi_{nl}(r) = 0;$$

$$\text{Now, considering that } V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, \text{ we have:}$$

$$\Phi_{nl}''(r) + \frac{2}{r} \Phi_{nl}'(r) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \Phi_{nl}(r) = 0, \text{ or also (after considering the Bohr's}$$

$$\text{radius } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \text{ on App. 2): } \Phi_{nl}''(r) + \frac{2}{r} \Phi_{nl}'(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} E + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Phi_{nl}(r) = 0$$

$$\text{and after considering the total energy } E = -\frac{Z^2 e^4 m}{32\pi^2 n^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \text{ (see App. 2 and notice that here we have}$$

$\hbar = h/2\pi$ instead of h), we have:

$$\Phi_{nl}''(r) + \frac{2}{r} \Phi_{nl}'(r) + \left[-\frac{Z^2 e^4 m^2}{16\pi^2 n^2 \epsilon_0^2 \hbar^4} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Phi_{nl}(r) = 0 \quad (34)$$

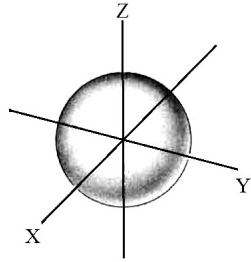
and we also realize that the following functions are solutions for (34):

$$\Phi_{nl}(r) = \frac{1}{n} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right) \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \cdot e^{-Zr/na_0} \frac{1}{r} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{l+1} \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right), \quad (35)$$

(where $L_0^\alpha(x) = 1$ and $L_1^\alpha(x) = \alpha + 1 - x$, $L_n^\alpha(x) = \frac{1}{n!} e^x x^{-\alpha} \frac{d^n}{dx^n} [e^{-x} x^{n+\alpha}]$ Generalized Laguerre's Polynomials). Let's give some of them:

$$\Phi_{10}(r) = \sqrt{\frac{Z}{a_0} \frac{2Z}{a_0}} e^{-Zr/a_0}, \quad \Phi_{20}(r) = \sqrt{\frac{Z}{8a_0} \frac{Z}{a_0}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}, \quad \Phi_{21}(r) = \sqrt{\frac{Z}{24a_0}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r e^{-Zr/2a_0} \quad (36)$$

The normalization has been carried out in the following way: $\int_0^\infty r^2 |\Phi_{nl}(r)|^2 dr$, as functions Y (see above) were normalized over $d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{rd\theta \cdot r \sin\theta d\varphi}{r^2} = d\varphi \sin\theta d\theta$, and in order to go from $d\Omega$ to dV we have to multiply $d\Omega$ by $r^2 dr$, as $d\Omega \times r^2$ gives dS and $dS \times dr$ gives dV and so the remaining part of the normalization, that is $r^2 dr$ is taken by $\Phi_{nl}(r)$ indeed, as it is the radial function. As a simple crosscheck, you can see that (35) is really a solution for (34); in other words, put one by one every (36) in (34) (and by respecting, time by time, values of n and l) and you will see you will always get $0=0$. Finally, by considering the example on the s orbital ($n=1, l=0, m=0$),



it is a sphere, as its function $Y_l^m(\theta, \varphi) = Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$ is constant, so θ and φ don't show up, and so the “angular” probability $P_a (\propto |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2)$ does not depend on how we orientate, but its radial function is $\Phi_{nl}(r) = \Phi_{10}(r) = \sqrt{\frac{Z}{a_0} \frac{2Z}{a_0}} e^{-Zr/a_0}$, that is a constant by an exponential, so telling us that the radial “probability” $P_r (\propto |\Phi_{nl}(r)|^2)$ to find the electron is not in the thin peel of that perfect spherical surface, but it's cloud-like spread and goes dimming as long as one gets away from the centre.

Schrodinger's Wave Function for the atom:

$\Psi(\vec{r}) = Y_l^m(x = \cos\theta, \varphi) \Phi_{nl}(r) = [A_l^m(x = \cos\theta) B_m(\varphi)] \Phi_{nl}(r)$, or:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{(-1)^m}{2^l n l!} \cdot \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right) \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} (1-x^2)^{|m|/2} \left[\frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \right] e^{im\varphi} \cdot e^{-Zr/na_0} \frac{1}{r} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{l+1} \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$