

1 Introduzione

Libro di testo: "Physics of Atoms and Molecules", Bransden & Joachain, Prentice Hall

Approfondimenti di meccanica quantistica

"Quantum Mechanics, Vol. 1 e 2", Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe
Wiley-Interscience

Un ottimo libro introduttivo alla struttura della materia

Elementi di fisica atomica, molecolare e dei solidi Bachelet Giovanni B.; Servedio Vito
D. Editore Aracne (2014)

Sito: <http://mc2tar.phys.uniroma1.it/fs/didattica/STRUTTURA/struttura.html>

Ricevimento Studenti: Edificio Fermi, Stanza 105, Ricevimento Giovedì h.15-16

2 Corso

- Fisica Atomica
 - Atomi con 1 elettrone
 - * interazione radiazione-materia
 - * correzioni relativistiche
 - * campi esterni
 - Atomi con 2 o più elettroni
 - * correzioni relativistiche
 - * campi esterni (interazione radiazione-materia)

- Fisica Molecolare
 - Approssimazione di Born-Oppenheimer (disaccoppiamento stati nucleari ed elettronici)
 - Molecole atomiche Omonucleari (A-A)
 - Molecole biatomiche Eteronucleari (A-B)
 - Moti vibrazionali e Rotazionali

- Elementi di Fisica dello stato condensato (forse)

Meccanica Quantistica (ma con approssimazioni.....)

- Teoria delle perturbazioni INDIPENDENTI dal tempo
- Teoria delle perturbazioni DIPENDENTI dal tempo

3 Un breve excursus storico

La fisica dell' atomo e' indissolubilmente legata alla fisica della interazione tra radiazione e materia. Lo studio dell' intensita' e frequenza della luce, assorbita o emessa dagli atomi, costituisce un potente mezzo di indagine. Di fatto, la comprensione della materia procede di pari passo con gli sviluppi tecnologici che consentono una sempre piu' alta precisione e intensita' della radiazione e della sua rilevazione.

La prima osservazione della presenza di radiazione di una specifica lunghezza d'onda emessa da atomi incandescenti si ha gia' nel 1750 ma occorre attendere lo sviluppo dei reticoli di diffrazione per capire che atomi diversi sono caratterizzati da luce emessa e/o assorbita a frequenze ben definite (righe) ma diverse tra loro e che le righe osservate sono posizionate a frequenze uguali sia per emissione che per assorbimento della luce. Atomi freddi (cioe' a temperatura ambiente o minore) assorbono la luce, atomi caldi (cioe' a temperature delle migliaia di gradi) emettono luce, ma alla stessa frequenza. La possibilita' di usare la posizione in frequenza della luce emessa per identificare i diversi atomi che compongono un gas consenti' di stabilire che e' presente sodio intorno sulla superficie solare. Il sodio ha infatti nel visibile uno specifico doppietto (due frequenze molto vicine).

Nel 1850 Balmer intu' la presenza di una regolarita' nelle frequenze emesse e/o assorbite dall' idrogeno nel visibile, che gli consenti' di stabilire che le frequenze potevano essere descritte da una combinazione di due numeri interi n_a e n_b secondo la relazione

$$\nu_{ab} = cR \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right)$$

dove $R = 109.677 \text{ cm}^{-1}$ (per l'idrogeno) e c la velocita' della luce (in cm/s).

Relazioni analoghe vengono anche trovate per altri atomi. E' la meccanica quantistica, piu' di 50 anni dopo, che riesce a spiegare con una precisione elevata, questi (ed altri!) risultati. Noi, in questo corso, ripercorreremo gli sviluppi della meccanica quantistica che consentirono (e continuano a farlo) di capire la struttura degli atomi e delle molecole.

4 Ripasso veloce dell' atomo di idrogeno

Quando una particella si trova in un campo radiale (cioe' $V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)$), allora si conservano l' energia, il momento angolare totale ed il momento angolare lungo z .

I tre operatori in coordinate sferiche sono espressi come

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \right) + V(r)$$

oppure

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)$$

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

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

L_z e' solo funzione di ϕ , L^2 di ϕ e θ e H di r , θ e ϕ .

H , L^2 e L_z formano un set completo di osservabili che commutano tra loro. Dunque possiamo trovare autofunzioni che siano simultaneamente autofunzioni di tutti e tre

$$H\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = E_n\psi_{n,l,m}(\mathbf{r})$$

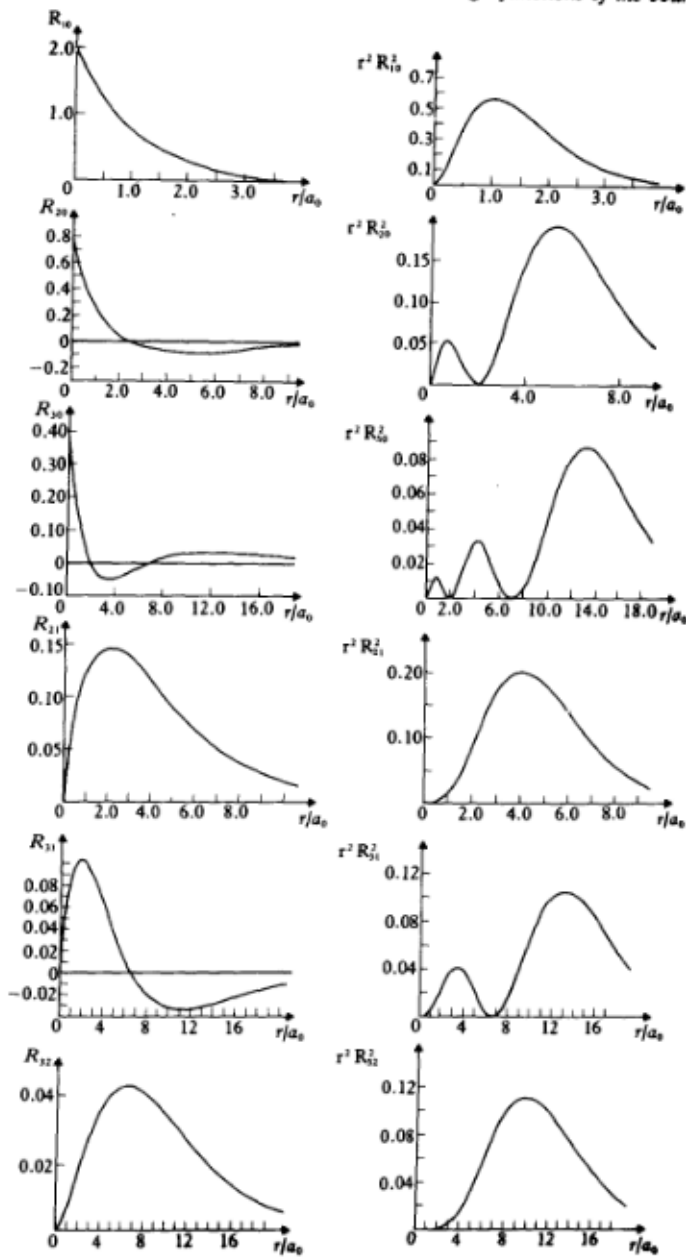
$$L^2\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = \hbar^2 l(l+1)\psi_{n,l,m}(\mathbf{r})$$

$$L_z\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = m\hbar\psi_{n,l,m}(\mathbf{r})$$

e le autofunzioni (per stati legati, $E_n < 0$) sono scritte come prodotto di una parte radiale ed di una parte angolare (armonica sferica)

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

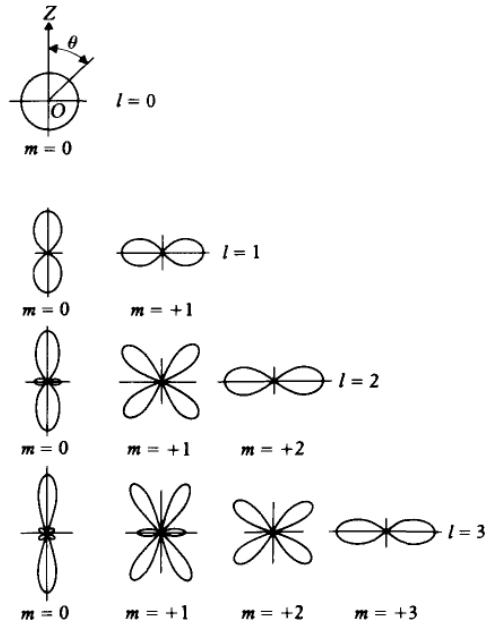
La parte radiale $r^2|R_{n,l}|^2 dr$ e' una misura della probabilita' di trovare la particella tra r ed $r + dr$. La figura seguente mostra l' andamento di tale funzione per $n = 1, 2, 3$. E' importante ricordare che solo negli stati s ($l=0$), $R_{n,l=0}(0) \neq 0$ e che la distanza a cui e' piu' probabile trovare l' elettrone cresce al crescere di n .



3.3 Radial functions $R_{nl}(r)$ and radial distribution functions $r^2 R_{nl}^2(r)$ for atomic hydrogen.

Dall' alto in basso, $1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 3d$. Il numero di nodi e' $n - l - 1$

La parte angolare e' simmetrica in ϕ . Dunque una possibile rappresentazione dalla dipendenza angolare della probabilita' puo' essere ottenuta da una proiezione di $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$ nel piano xz ($\phi = 0$). La figura seguente mostra proprio $|Y_{lm}(\theta, \phi = 0)|^2$.



2.6 Polar plots of the probability distributions $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = (2\pi)^{-1} |\Theta_{lm}(\theta)|^2$

L' autovalore di H e' solo funzione di n e, se $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ e μ indica la massa ridotta, e' pari a

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \mu = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{\mu}{m} \frac{Z^2}{2n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

dove $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$ e' il famoso raggio di Bohr ($\sim 0.5\text{\AA}$) ed E_1 l' energia dello stato fondamentale. Per l' atomo di idrogeno, lo stato fondamentale e'

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

E' utile ricordare che 1 eV corrisponde ad una temperatura di circa 11000 K. La differenza tra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato e'

$$E_2 - E_1 = -13.6 \left(\frac{1}{4} - 1 \right) = 10.2 \text{ eV} \approx 10^5 K$$

Questo vuol dire che a temperatura ambiente, gli atomi di idrogeno sono tutti nello stato fondamentale. Ricordando dalla statistica di Boltzmann che $P(n) \sim \Omega(n)e^{-\beta E(n)}$, dove Ω e E sono il numero di autostati e l'energia dello stato n , a $T = 300K$,

$$\frac{N_{n=2}}{N_{n=1}} = 4e^{-10^5/300} \approx 10^{-144}$$

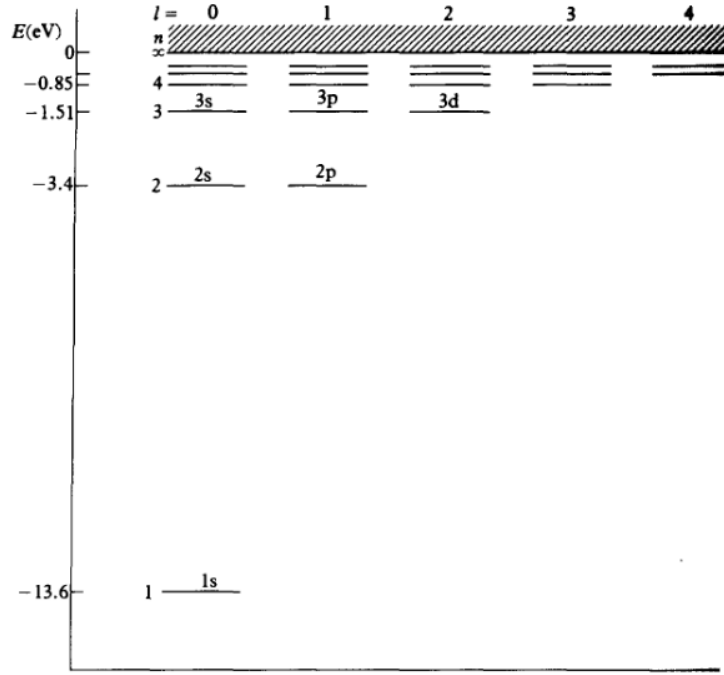
Gas freddi non possono dunque emettere energia (come osservato sperimentalmente). Occorre andare a temperature dell' ordine di qualche migliaio per avere una probabilita' non

nulla di avere atomi eccitati per effetti termici.

$$\frac{N_{n=2}}{N_{n=1}} = 4e^{-10^5/3000} \approx 10^{-14}$$

Quindi, se abbiamo 10^{23} atomi (un numero di Avogadro), circa 10^9 saranno in stati eccitati e decadendo possono emettere radiazione (come osservato sperimentalmente per gas incandescenti).

Il diagramma in cui l'energia dei vari stati n, l, m viene riportata prende il nome di diagramma di Grotrian.



3.2 Energy-level diagram for atomic hydrogen.

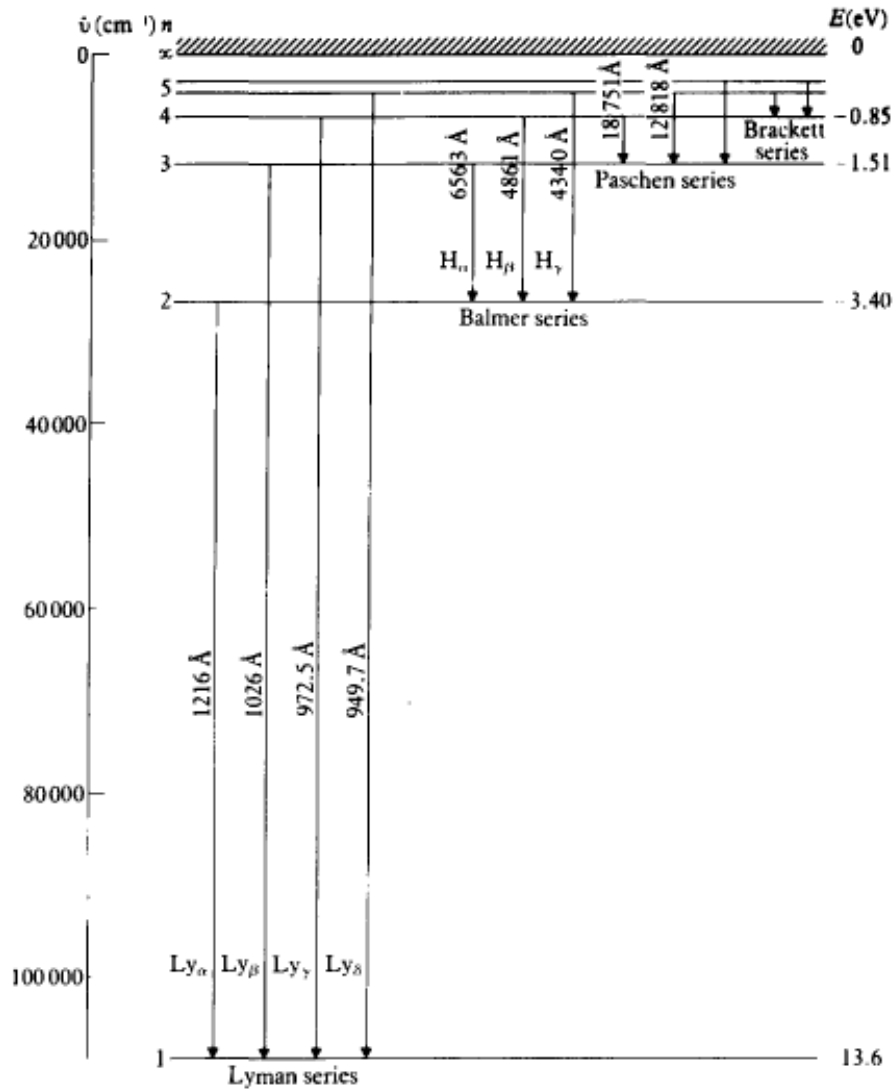
Per l'atomo di idrogeno, $E_n = \frac{E_1}{n^2}$. Le differenze di energie tra i vari livelli a e b

$$\Delta E_{ab} = E_1 \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right)$$

che coincide (a parte il fatto che si riferisce ad energia e non a frequenza) alla formula proposta da Balmer. Radiazione emessa e/o assorbita e' dunque collegata al passaggio dello stato elettronico da n_a e da n_b , ed $R \equiv E_1/hc$.

Le diverse serie di righe spettrali (emissione) prendono il nome dalla riga spettrale finale, secondo la sequenza Lyman ($n_b = 1$, $\lambda \approx 1000\text{\AA}$), Balmer ($n_b = 2$, $\lambda \approx 4000 -$

6000Å), Paschen ($n_b = 3$, $\lambda \approx 10000 - 20000\text{Å}$), Brackett ($n_b = 4$). Ci si sposta dunque dalla regione UV della Lyman, al visibile della Balmer, all' IR della Paschen.



1.16 The spectrum of atomic hydrogen.

Spettroscopicamente, si preferisce misurare la frequenza o la lunghezza d'onda invece che l'energia. Se dividiamo l'energia per hc abbiamo dimensionalmente l'inverso di una lunghezza ($[hc] = [E][s]$). Si definisce in questo caso un termine spettroscopico T_n , che si misura in cm^{-1} , definito come $-\frac{E_n}{hc}$,

$$-T_n \equiv \frac{E_n}{hc} = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{2\pi c \hbar^3} \mu = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

dove

$$R = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{4\pi c \hbar^3} \mu$$

e' chiamata costante di Rydberg (per lunghezze d'onda). Per mettere in evidenza la dipendenza dalla massa ridotta si definisce anche

$$R = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}}$$

dove $R_\infty \approx 109\,737,24 \text{ cm}^{-1}$

Notiamo anche sul finire che spesso si preferisce lavorare in unita' atomiche (a.u.), in cui $4\pi\epsilon_0 = 1$, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 1$, $m = 1$, $e = 1$. In queste unita' $E_1 = -1/2$.

Le energie dei livelli atomici e molecolari, cosi' come le loro differenze, saranno quindi espresse in eV, Hz, cm^{-1} , K, a.u. attraverso i seguenti fattori di conversione

$$1\text{ev} = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 8065.44 \text{ cm}^{-1} = 11604 \text{ K} = \frac{1}{2 \cdot 13.6} \text{ a.u.}$$

4.1 Atomi Idrogenoidi

- positronio (elettrone + positrone), due particelle di massa uguale e carica opposta
- atomi muonici. Il muone μ^- e' una particella di massa ~ 207 volte la massa dell' elettrone e vita media breve $\sim 10^{-2} \mu\text{s}$. In seguito a collisioni, si puo' generare uno stato legato con un protone. E' caratterizzata da raggio di Bohr molto piccolo rispetto a quello dell' atomo di idrogeno (massa ridotta 186 m).
- atomi du Rydberg, cioe' atomi in cui un elettrone viene eccitato su stati con grande n (tipicamente $n > 80 - 100$). Sono stati con grande vita media, creati nei laboratori e osservati nello spazio interstellare.

4.2 Alcuni integrali utili

Calcoliamo alcuni integrali che ci serviranno. Nel caso specifico, r^{-1} e r^{-2} ci serviranno per le correzioni fini (termine cinetico).

La funzione d'onda imperturbata dell' atomo di idrogeno e'

$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l} Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Le espressioni di $R_{n,l}$ per gli stati $1s, 2s, 2p$ sono

$$R_{1,0} = 2(a_0)^{-3/2} e^{-r/a_0} \quad R_{2,0} = 2(2a_0)^{-3/2} e^{-r/2a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \quad R_{2,1} = (2a_0)^{-3/2} 3^{-1/2} e^{-r/2a_0} \frac{r}{a_0}$$

cioe' polinomi in r/a_0 per un esponenziale sempre in r/a_0 (con $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$). Poiche' le armoniche sferiche sono normalizzate, il calcolo dei valori medi di r^d si riconduce a

$$\langle R^d \rangle_{n,l,m} = \int_0^\infty r^{d+2} |R_{n,l}(r)|^2 dr$$

quindi gli integrali da calcolare sono del tipo

$$I(k, p) \equiv \int_0^\infty r^k e^{-pr/a_0} dr$$

con k e p interi (positivi o nulli). Con un cambio di coordinate $z = pr/a_0$

$$I(k, p) = \left(\frac{a_0}{p}\right)^{k+1} \int_0^\infty z^k e^{-z} dz = \left(\frac{a_0}{p}\right)^{k+1} k!$$

4.2.1 $\int_0^\infty z^k e^{-z} dz = k!$

Definiamo

$$M(k) = \int_0^\infty z^k e^{-z} dz$$

Integrando per parti

$$M(k) = -z^k e^{-z} \Big|_0^\infty + k \int_0^\infty z^{k-1} e^{-z} dz = kM(k-1)$$

con

$$M(0) = \int_0^\infty e^{-z} dz = -e^{-z} \Big|_0^\infty = 1$$

Da cui

$$M(k) = k!$$

Ora siamo in grado di calcolare $\langle 1/R \rangle$, $\langle 1/R^2 \rangle$ e $\langle 1/R^3 \rangle$ sugli stati $1s$, $2s$ e $2p$. Iniziamo con $\langle 1/R \rangle$. Dopo aver calcolato il modulo quadro si trova

$$\langle 1/R \rangle_{1s} = 4a_0^{-3} \int_0^\infty \frac{1}{r} r^2 e^{-2r/a_0} dr = 4a_0^{-3} I(1, 2) = 4a_0^{-3} \frac{a_0^2}{4} = \frac{1}{a_0}$$

$$\begin{aligned} \langle 1/R \rangle_{2s} &= \frac{4}{8} a_0^{-3} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left[1 - \frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{4a_0^2}\right] e^{-r/a_0} dr = \frac{1}{2} a_0^{-3} [I(1, 1) - \frac{1}{a_0} I(2, 1) + \frac{1}{4a_0^2} I(3, 1)] \\ &= \frac{1}{2} a_0^{-3} (a_0^2 - \frac{1}{a_0} a_0^3 + \frac{1}{4a_0^2} a_0^4) = \frac{1}{2} a_0^{-1} (1 - 2 + \frac{3}{2}) = \frac{1}{4a_0} \end{aligned}$$

ed infine

$$\langle 1/R \rangle_{2p} = (2a_0)^{-3} \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{1}{3} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/a_0} r^2 dr = \frac{1}{24} (a_0)^{-5} I(3, 1) = \frac{1}{24} (a_0)^{-5} a_0^4 6 = \frac{1}{4a_0}$$

Per calcolare $\langle 1/R^2 \rangle$ basta riprendere i precedenti risultati ed abbassare di 1 il valore di k . Si ha dunque

$$\begin{aligned} \langle 1/R^2 \rangle_{1s} &= 4a_0^{-3} I(0, 2) = 4a_0^{-3} \frac{a_0}{2} = \frac{2}{a_0^2} \\ \langle 1/R^2 \rangle_{2s} &= \frac{1}{2} a_0^{-3} [I(0, 1) - \frac{1}{a_0} I(1, 1) + \frac{1}{4a_0^2} I(2, 1)] \\ &= \frac{1}{2} a_0^{-3} (a_0 - \frac{1}{a_0} a_0^2 + \frac{1}{4a_0^2} a_0^3 2) = \frac{1}{4a_0^2} \\ \langle 1/R^2 \rangle_{2p} &= \frac{1}{24} (a_0)^{-5} I(2, 1) = \frac{1}{24} (a_0)^{-5} a_0^3 2 = \frac{1}{12a_0^2} \end{aligned}$$

Il calcolo di $\langle 1/R^3 \rangle$ produrrebbe un integrale divergente per gli stati $1s$, ma questi stati hanno $L = 0$ e dunque l'interazione spin-orbita (che richiede il calcolo di questo valore medio) e' di per se nulla. Per lo stato $2p$, si abbassa ancora di uno il valore di k

$$\langle 1/R^3 \rangle_{2p} = \frac{1}{24} (a_0)^{-5} I(1, 1) = \frac{1}{24} (a_0)^{-5} a_0^2 = \frac{1}{24a_0^3}$$

Il calcolo di $\langle R^k \rangle_{n,l,m}$ puo' essere effettuato per un arbitrario autostato n, l, m . La formula generale per $\langle 1/R \rangle$, $\langle 1/R^2 \rangle$ e $\langle 1/R^3 \rangle$ e'

$$\begin{aligned} \langle 1/R \rangle &= \frac{Z}{a_\mu n^2} \\ \langle 1/R^2 \rangle &= \frac{Z^2}{a_\mu^2 n^3 (l + 1/2)} \\ \langle 1/R^3 \rangle &= \frac{Z^3}{a_\mu^3 n^3 (l + 1/2)(l + 1)} \quad \text{solo per } l > 0 \end{aligned}$$

5 Spin dell' elettrone

L'elettrone possiede un quarto numero quantico, il momento angolare intrinseco chiamato spin. Formalmente, lo spin e' previsto dalla teoria di Dirac (nel 1928), che estende la teoria quantistica di Schroedinger in modo che sia relativisticamente corretta. Lo spin e' un momento angolare e quindi soddisfa le equazioni (e le permutazioni cicliche)

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z$$

e

$$[S^2, S_x] = 0$$

La equazione agli autovalori e'

$$S^2\chi(s, m_s) = \hbar^2 s(s+1)\chi(s, m_s)$$

e

$$S_z\chi(s, m_s) = \hbar m_s\chi(s, m_s)$$

con $s = 1/2$ e $m_s = \pm 1/2$. Esistono dunque due funzioni d'onda associate allo spin, $\alpha \equiv \chi(1/2, 1/2)$ e $\beta \equiv \chi(1/2, -1/2)$. Nella base α, β , gli operatori S^2 e S_z sono rappresentati da matrici 2×2 ,

$$S^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La rappresentazione di S_x ed S_y sono

$$S_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Uno stato generico di spin e' dunque scritto come combinazione lineare di α e β ,

$$\chi = \chi_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \chi_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

dove $|\chi_{\pm}|^2$ indicano la probabilita' di trovarsi nello stato α o β .

La funzione d'onda diviene dunque il prodotto della funzione d'onda spaziale per la funzione d'onda di spin.

6 Appendice: Da coordinate elettroniche e nucleari a coordinate relative

Definiamo due nuove variabili, il centro di massa e la distanza relativa

$$x_c = \frac{m}{m+M}x_e + \frac{M}{M+m}x_n$$

e

$$x = x_e - x_n$$

dove x_n e' la posizione dell' elettrone e x_n la posizione del nucleo.

Le trasformazioni sono

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial x_e} &= 1 & \frac{\partial x}{\partial x_n} &= -1 \\ \frac{\partial x_c}{\partial x_e} &= \frac{m}{M+m} & \frac{\partial x_c}{\partial x_n} &= \frac{M}{m+M} \end{aligned}$$

Prendiamo una funzione arbitraria di x e x_c , $f(x, x_c)$

$$\frac{\partial f}{\partial x_e} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_e} + \frac{\partial f}{\partial x_c} \frac{\partial x_c}{\partial x_e} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial x_c} \frac{m}{M+m}$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial x_e^2} &= \frac{\partial}{\partial x_e} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x_e} \frac{\partial f}{\partial x_c} \frac{m}{M+m} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial x}{\partial x_e} + \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial x_c} \frac{\partial x_c}{\partial x_e} + \frac{m}{M+m} \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} \frac{\partial x_c}{\partial x_e} + \frac{m}{M+m} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial x_c} \frac{\partial x}{\partial x_e} \\ &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_c \partial x} \frac{m}{m+M} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_c \partial x} \frac{m}{m+M} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} \left(\frac{m}{m+M} \right)^2 \end{aligned}$$

analogamente

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_n} + \frac{\partial f}{\partial x_c} \frac{\partial x_c}{\partial x_n} = -\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial x_c} \frac{M}{M+m}$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} &= \frac{\partial}{\partial x_n} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x_n} \frac{\partial f}{\partial x_c} \frac{M}{M+m} = -\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial x}{\partial x_n} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial x_c} \frac{\partial x_c}{\partial x_n} + \frac{M}{M+m} \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} \frac{\partial x_c}{\partial x_n} + \frac{M}{M+m} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial x_c} \frac{\partial x}{\partial x_n} \\ &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial x_c \partial x} \frac{M}{m+M} - \frac{\partial^2 f}{\partial x_c \partial x} \frac{M}{m+M} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} \left(\frac{M}{m+M} \right)^2 \end{aligned}$$

Se ora dobbiamo calcolare

$$\frac{1}{m} \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2}$$

troviamo, visto che i termini in croce si annullano

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} \frac{\partial^2 f}{\partial x_e^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} &= \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{1}{m} \left(\frac{m}{m+M} \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} + \frac{1}{M} \left(\frac{M}{m+M} \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} \\ &= \left(\frac{mM}{m+M} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{1}{m+M} \frac{\partial^2 f}{\partial x_c^2} \end{aligned}$$