Part doi - Partìcola quantìstica

An costa part i comensoma a vëdde com as peul dëscrive ël moviment ëd na partìcola an vàire situassiom. I vardoma prima ël moviment ant na dimension, I parloma ëd partìcola lìbera, e peui dl'equassion de Schrödinger indipendenra dal temp. I vardoma peui la part'cola che as bogia an diferente situassion ëd oitensial, e i parlona dl'efét "tunel!.. I vardoma l'ossilator armònich. Ipassoma peui a consideré ël moviment an tre dimension e peui i acenoma a l'ossilator anarmònich. A sta mira i passoma a parlé dël nonent angolar, ëd moment angolar orbital e i comensoma a parlé dë "spin". Donca i tratoma ëd potensial sentral, e da sì i passoma a j'àtomo idrogenòid e a j'àtom di'idrògeno. A kaèèla fin i parloma dël jon molecolar d0idrògeno e dla relativa anliura-

Tàula dla part doi

Tàula dle figure dla part doi

pàgina veuida

Partìcola che as bogia ant u-na dimension

I arcordoma che ël but ëd costa part dla Fìsica an coste nòte a l'é col ëd giustifiché ël comportament dj'eletron ant un cristal semicondutor ant le diferente situassion d'interésse amt l'eletrònica. I studioma donca ëd modéj che a peusso fornì solussion aplicàbij a l'eletrònica dij semicondutor.

Partìcola lìbera

Ël sistema ël pì sempi che i podoma anmagimé a l'é fàit da na partìcola che a viagia snsa esse sogeta a fòrse. I suponoma che as trata ëd ma partìcola nen relativìstica ëd massa m, che a viagia arlongh l'ass x, con n'impuls p. L'energìa, donca, a l'é mach cinética e a val $E=\dfrac{p^2}{2m}$, e se a costa espression i aplicoma le relassion ëd deBroglie $E=\hbar\omega$ mentre $p=\hbar k$, andova k a l'é ël nùmer d'onda $k=\dfrac{2\pi}{\lambda}$, i otnoma che

$$\hbar\omega=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Equassion de Schrödinger

I foma l'ipòtesi che la fonsion d'onda a l'àbia la forma ëd n'onda pian-a $\Psi(x,t)=e^{i(kx-\omega t)}$ e i la derivoma na vira rispét al temp t i otnoma

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=-i\omega\Psi(x,t)$$

e se i derivoma la fonsion d'onda doe vire rispét a lë spassi x i l'oma

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=-k^2\Psi(x,t)$$

Da coste doe ùltime relassion i arcavoma ω e k^2 e i sostituima ant l'espression dl'energìa-

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=-i\omega\Psi(x,t)\quad\Rightarrow\quad\omega=i\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}\frac{1}{\Psi}$$

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=-k^2\Psi(x,t)\quad\Rightarrow\quad k^2=-\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}\frac{1}{\Psi}$$

$$\hbar\omega=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\quad\Rightarrow\quad\hbar i\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}\frac{1}{\Psi}=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}\frac{1}{\Psi}\quad\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\quad\hbar i\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}$$

e costa a l'é l'equassopn dë Schrödinger general për la partìcola lìbera.

La solussion ëd costa equassion la pì general a l'é un pachet d'onde dël tipo vist ant la prima part-

Autovalor dl'energìa

Për arzòlve 'l problema a j'autovalor a ven a ataj consideré l'equassion dë Schrödingrt indipendenta dal temppër la part+cola libera.

I consideroma l'operator Hamiltonian, che për sto sistema a val: a l'é $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$ e l'equassion dë Schrödinger indipendenta dal temp a l'é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi_E(x)}{dx^2} = E\Psi_E(x)$$

andova $\Psi_E(x)$ a l'é autofonsion e E autovalor dl'operator $\hat{H}$.-

I comensoma a consideré ël cas ëd E > = , che peui a l'é l'ùnich cas significativ, dal moment che l'energìa a l'é tuta cinética.

I podoma buté costa equassion ant la forma :

$$\frac{d^2\Psi_E(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E\Psi_E(x) \quad ; \quad \frac{d^2\Psi_E(x)}{dx^2} + k^2\Psi_E(x) = 0$$

$$\frac{d^2\Psi_E(x)}{dx^2} = -k^2\Psi_E(x) \quad \text{andova} \quad k = \pm\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

La solussion $\Psi(x)$ ëd costa equassion diferensial a l'é conossùa e a l'é na fonsion proporsional a soa derivà sconda. Ste fonsion a son, pr'esempi,

$$\psi(x) = \sin kx \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k^2\sin hx \quad ; \quad \psi(x) = \cos hx \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k^2\cos hx$$

$$\psi(x) = e^{ikx} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = i^2k^2e^{ikx} = -k^2e^{ikx} \quad ; \quad \psi(x) = e^{-ikx} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k^2e^{ikx}$$

Nòstra equassion diferensial a l'ha donca doe solussion $\psi(x) = e^{\pm ikx}$, che a son j'autostat dl'energìa, cche a son degenerò an manera dobia (doi stat con l'istessa energìa)- , vis-a-dì opura na qualonque combinassion linear dle doe.

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

andova $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ e sì a venta che $E \geq 0$, sensa d'àutre limitassion. Na partìcola lìbera a peul donca avèj qualonque energ'a, e j'utofonsion a l'han më spétr contìnuo.

Autovalor dël moment linear

Se a j'autofonsiom dl'energìa i aplicoma l'operator dël moment linear $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$ i vëddoma che j'autofonsion dl'energìa a son ëdcò autofonsion dël moment.an efét i l'oma:

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\left(Ae^{ikx}\right) = \hbar k\left(Ae^{ikx}\right) \quad ; \quad -i\hbar\frac{d}{dx}\left(Be^{-ikx}\right) = -\hbar k\left(Be^{-ikx}\right)$$

Le doe fonsion amdipendente con l'istessa energìaa l'han anvece doi autovalor d'impuld diferent. I'autofonsion as arferisso a doe onde che as oropago an sens contrarifra 'd lor. Le costant d'integrassion a son arbitrarie e a peulo esse dovrà për normalisé j'autofonsion, càsa che i stoma nen a vëdde aséss-

L'impulsa peul varié da $-\infty$ a $+\infty$ e a val $p = \pm\hbar k = \pm\hbar\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \sqrt{2mE}$.+ww

Eqassion dë Schrödinger indipendenta dal temp an general

Sempe ant na sola dimension, l'hamiltonian-a la pì general a conten ëdcò l'energìa potensial, che donca a intra ant l'operator hamiltonian, che a dventa $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ e l'equassion dë Schrödinger indipendenta dal temp për na partìcola che as bogia ant un potensial $V(x)$ a dvrnta :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\Psi_E(x) = E\Psi_E(x)$$

che i podoma 'dcò scrive ant la forma: $\Psi''_E(x) + [\varepsilon - U(x)]\Psi_E(x) = 0$ andova $\varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2}$; $U(x) = \frac{2mV(x)}{\hbar^2}$

Cost a l'é 'l problema dë ***Sturm-Liouville*** dont a venta serché le solussionlimità, contìnue, derivàbij, che a echival a trové autofonsion e autovalor për l'operator Hamiltonian.

Potensial costant a tràit

L'equassiom arportàsì dzora a peul esse arzolvù an manera precisa ant ël cas ëd potensial chr a l'àbia discontinuità ëd prima spécie an vòire pont dl'ass x , e che a sia costantfra doi ëd costi pont consecutiv, com a l'é aepresentà an figura 1.

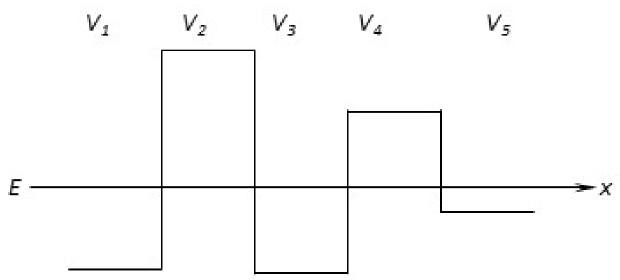

Figura 1 . Potensial costant a tràot

I notoma che l'equassion sì dzora a l'ha la forma $\Psi'' = (U - \varepsilon)\Psi$ e che U a l'ha discontimuità ed prima spécie, donca edcò Ψ'' a k'avrà discontinuità ëd prima spécie, mentre Ψ e Ψ' a son contìnue daspërtut.

I l'oma n zòne andova $V(x)$ a l'é costant e donca 'dcò $U(x)$ a l'é cosrant, e i lo disoma U_1 ... U_n . I ciamoma U_i ël valor ëd $U(x)$ nt un-a ëd coste region.

Se $\varepsilon > U_i$ l'equassion diferensial da arzòlve a l'é :

$$\Psi''(x) + k_i^2\Psi(x) = 0 \quad \text{andova} \quad k_i = \sqrt{\varepsilon - U_i} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_i)}$$

dont le solussion a son doe andipendente dël tipo ossilatòri, e a l'han forma : $e^{ik_i x}$; $e^{-ik_i x}$. La prima solussion a l'é dita "progressiva" e la sconda a l'é "regressiva".

Se anvece $\varepsilon < U_i$ l'equassion diferensial da arzòlve a dventa :

$$\Psi''(x) - \kappa_i^2 \Psi(x) = 0 \quad \text{andova} \quad \kappa_i = \sqrt{U_i - \varepsilon} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_i - E)}$$

dont le solussion, adéss, a son sempe doe andipemdente, pì mem ossilatòrie ma a son dël tipo esponensial, e a l'han la forma : $e^{\kappa_i x}$; $e^{-\kappa_i x}$.

Për la solussion general a venta consideré le condission ëd continuità dla fonsion e dla derivà prima ant ij pont ëd discontinuità dla derivà sconda. Dal moment che i l'oma n region, ij paràmeter che a peulo esse ampostà a son $2n$. Ij pont ëd discontinuità fra le doe region a som $n - 1$, e donca $2(n - 1)$ ëd costi parameter a servo a garantì la continuità ëd fonsion e derivà prina sn sij pont ëd discontinuità. A resto 2 paràmeter arbitrari-

A sta mira a venta consideré che j'autofonsion a son acetàbij se a son limità për $x \to \pm\infty$, e ij doi paràmeter arbitrari a peulo vnì a taj për sòn- I èpdpma avèj tre cas diferent. (i suponoma, për comodità che a sia $U_1 < U_n$).

Prim cas cand $\varepsilon > U_n$. An sto cas tamt ant la regiom 1 coma ant la regiom n , e donca yamt vers $-\infty$ che vers $+\infty$, la solussion dl'equassion a l'é ossilatòria e a conten tant ël termo "progressiv" che 'l termo "regressiv". La solussion a l'é donca limità e a va nen a zero tant vers $-\infty$ che vers $+\infty$, A-i é nen da manca ëd buté condussuin particolar né vers $-\infty$ che vers $+\infty$, Tuti ij valor ed $\varepsilon > U_n$, vis-a-dì d $E > V_n$ a son possìbij, e për ògni valor ëd E a-i son doe autofonsion indipondente (degenerassion doi). çë spétr dj'autofonsion a l'é contìnuo e ël moviment a l'* nen limità ant ij doi vers.

Scond cas cand $U_1 < \varepsilon U_n$. An sto cas ant la prima region i doma com anr el cas ëd prima, con na solussion ossilatèria vers $-\infty$, limità e che a va nen a zero, e a conten tant ël termo "progressiv" che 'l termo "regressiv". Ant la region n la solussion a l'é dël tipo esponensial, e sì a venta eliminé ël termo $e^{\kappa_n x}$, che a divergg për $x \to +\infty$. Dal moment che a venta buté a zero ël coeficent arbitrari ëd costa solussion, ij paràmeter lìber as arduvo a un. A son possìbij tuti ij valor ëd ε comprèis fra U_1 e U_n, e donca ëd E comprèis fra V_1 e V_n. A-i é nen degenerassion e ël moviment a l'é nen limità vers $-\infty$.

Ters cas cand $\varepsilon < U_1$. An sto cas tant ant la region 1 che ant la region n le solussion a son dël tipo esponensial. Ant la prima region a venta scarté la solussion dël tipo $e^{-\kappa_1 x}$, che a divergg për $x \to -\infty$, e ant l'àltima region a venta scarté la solussion dël tipo $e^{\kappa_1 x}$, che a divergg për $x \to +\infty$, An costa manera a resto pì nen paràmeter lìber. Sòn a veul dì che ël problema general a peul ess4 arzolvìbil mach për quàich valor discrét ëd $E < V_1$. Për ògni valor ëd E che a arzolv ël problena a-i é mach na solussion, e donca a-i é nen degenerassion - Lë spetr dle solussion a l'é discrét, e la fonsion d0onda a va a zero për $x \to \pm\infty$. Ël moviment a l'é sonca limità.

Se l'energ'a E a l'é pì bassa ëd $V(x)$ për tuti ij valor ëd x, antlora ël problema a l'ha nrn solussion.

Partìcola ant na buca anfinìa ëd potensial

N'àutra situassiom ch'i vardoma a l'é cola ëd na partìcola arpresentà da un pont ëd massa m , che as treuva ant na buca ëd potensial anfinìa, coma cola arpresentà an figura 2

La partìcola as treuva donca fra $x = 0$ e $x = a$, estrem comprèis. Ël potensial $V(x)$, che a dipend nen dal temp, a pija donca ij valor:

$$\text{con } x < 0 \to V(x) = \infty \quad ; \quad \text{con } 0 \le x \le a \to V(x) = 0 \quad ; \quad \text{con } x > a \to V(x) = \infty$$

I dovroma l'equassiom dë Schrödinger indipensenta dal temp, che a va bim për jë stat stassionari. Donca i consideroma $\widehat{H}\Psi = E\psi$. Vis-a-dì:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\Psi = E\Psi$$

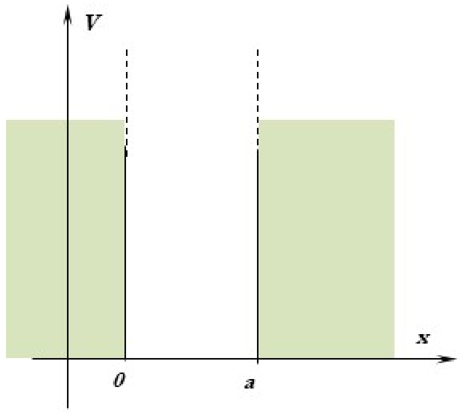

Figura 2 - Buca anfinìa 'd potensial

Se i consideroma le zòne andova $V(x)=\infty$ i podoma vëdde che a-i é gnun-e probabilità ëd trové la partìcola, dal moment che i l'oma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\infty\Psi = E\Psi \quad ; \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = (E-\infty)\Psi \quad ; \quad \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \infty\Psi$$

$$\Psi = \frac{1}{\infty}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} \quad \Rightarrow \quad \Psi = 0 \quad \text{e donca 'dcò} \quad |\Psi|^2 = 0$$

Ant l'interval andova ël potensial a val $V(x)=0$ i l'oma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

Tute le solussion ëd costa equassion a son j'autofonsion Ψ_i dl'energì e ij relativ valor E_i a son ij relativ autovalorò

I podoma 'dcò consideré cole che a son le comdission al contorn. la buca 'd potensial a comensa andova a finiss la zona andova i l'oma che $\Psi = 0$ e donca ant ij doi pont estrema dovrà esse

$$\Psi(0)=0 \quad ; \quad \Psi(a)=0$$

L'energìa E a l'é tuta cinética e a val $E=\frac{p^2}{2m}$ mentre $p=\hbar k$, andova k a l'é ël nùmer d'onda $k=\frac{2\pi}{\lambda}$, e donca i l'oma che:

$$-\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2Em}{\hbar^2}\Psi \qquad -\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \quad ; \quad -\frac{d^2\Psi}{dx^2} = k^2\Psi$$

I l'oma giò vist la solussion $\Psi(x)$ ëd costa equassion diferensial a propòsit ëd la partìcola lìbera. Sì i consideroma la solussion general

$$\Psi(x) = A\sin kx + B\cos kx \quad \text{andova} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

andova A e B a son le costant d'integrassionh da trové an base a le condission al contorn.

Com i l'oma dit fòra da la buca la fonsion d'onda a val zero e a val zero ëdcò ant ij pont 0 e a andova la partìcola, se a riva, as ferma e a còmbia direaaion. I l'oma donca $\Psi(0) = 0$ e 'dcò $\Psi(a) = 0$ -

Da la peima condission i arcavoma che $B = 0$, an efét :

$$\psi(0) = A\sin(0) + B\cos(0) = A(0) + B(1) = B = 0$$

e donca a resta che

$$\psi(a) = A\sin(ka) = 0$$

ma sòn a ìmplica che: ò $A = 0$, ma sòn a sarìa coma dì che $\Psi(x) \equiv 0$ daspërtut, e sòn a l'é nen acetàbil, opura che $\sin(ka) = 0$ e da sì i arcavoma che:

$$ka = n\pi \quad ; \quad k = \frac{n\pi}{a} \quad \text{con} \quad n = 1,2,3,\cdots$$

I notoma che n a peul nen esse ugual a zero dësnò la fonsion d'onda a sarìa ugual a zero daspërtut e donca a-i sarìa nen la partìcola)gnun-e probabilità ëd trovéla da quàich part)

I podoma scrive che le solussion ëd nòstra fonsion d'onda a son:

$$\psi_n(x) = A\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad \text{con} \quad n = 1,2,3,\cdots$$

che a son j'autofonsion ëd l'operator $\hat{H}$ -

Con le condission al contorn i l'oma parèj na "quantisassion" che a-i é 'dcò an Fìsica Clàssica se i parloma d'onde stassionàrie. Sì però i suponoma che j'omde a sio cole ëd deBroglie socià al moviment dla partìcola.

I l'oma vist a sò temp che $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ e donca $\frac{2\pi}{\lambda_n}a = n\pi$ e da sì i l'oma $\lambda_n = \frac{2a}{n} = \frac{h}{p_n} = \frac{2\pi\hbar}{p_n}$ e sòn second le relassion dàite da deBroglie, che an dan ëdcò le relassion $E = \hbar\omega = h\nu$; $p = \hbar k$ andova $\omega = 2\pi\nu_n$ a l'é la pulsassion dl'onda e $\nu_n = \frac{1}{\lambda_n}$ s l'é la frequensa .

Da tute coste relassion, e arcordand che $E_n = \frac{p_n^2}{2m}$ i podoma arcavé che:

$$p_n = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{hn}{2a}$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} = \frac{4\pi^2 \hbar^2 n^2}{8ma^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}$$

Ij valor dl'energìa a son j'autovalor relativ a j'autofonsion ch'i l'oma vist perima. Sostituend autofonsion e autobalor ant l'equassion diferensial ëd partensa as peul verifiché che tut a va bin.

Energìa mìnima

I l'oma vist che l'energìa dla partìcola a l'é quantisà, e sò livél mìnim a coeispond a $n = 1$, dal moment che, se la partìcola a-i é, n a peul nen esse zero. A-i é donca ***n'energìa ëd Pont Zero*** che a val $E_1 = \dfrac{h^2}{8ma^2}$.

I consideroma ël prinsipi d'indeterminassion ed Heisemberg. La partìcola a l'é da quàich part nen conossùa fra zero e a, e donca i l'oma che $\Delta x = a$ - L'indeerminassion dël moment Δp_x a val $\Delta p_x = 2|p_x|$ dal moment che p_x a vària fra $-|p_x|$ e $+|p_x|$. I l'oma che :

$$\Delta x \Delta p_x = a2|p_x| = a2\frac{nh}{2a} = nh$$

I notoma che l'energìa e le diferense d'enwergìa fra ij livéj a son proporsionaj a $\dfrac{1}{m}$ e a $\dfrac{1}{a^2}$. Për masse e dimension macroscòpiche ij sàut d'energìa a dvento ampréssa trascuràbij, mentre a son fondamentaj a livél microscòpich., second ël prinsipi ëd corispondensa.

Fonsion d'onda

Nòstra fonsion d'onda a conten ancora la costant d'integrassion A, che a ven a taj për normalisé la fonsion midema I partoma donca da

$$\psi(x) = A\sin(kx) \quad ; \quad \psi_n(x) = A\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

A venta donca trové un A tal ch'a sia :

$$\int_0^a A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = 1$$

I foma la sostitussion ëd variàbil butand che $\dfrac{n\pi}{a}x = \theta$ e i tnima cont dle relassion dla trigonometrìa :

$\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1 \quad ; \quad \cos^2\theta - \sin^2\theta = \cos 2\theta \quad ; \quad 2\sin^2\theta = 1 - \cos 2\theta$, mentre dx a dventa $dx = \dfrac{a}{n\pi}d\theta$.

Për ij l'mit d'integrassion i l'oma che $x = 0 \Rightarrow \theta = 0 \quad : \quad x = a \Rightarrow \theta = n\pi$.

I foma le sostitussion ant l'integral e i otnoma:

$$\int_0^{n\pi} A^2 \sin^2(\theta)\frac{a}{n\pi}d\theta = 1 \quad ; \quad \frac{A^2}{2}\int_0^{n\pi}\left[1-\cos(2\theta)\right]\frac{a}{n\pi}d\theta = 1 \quad ; \quad \frac{A^2}{2}\frac{a}{n\pi}\int_0^{n\pi}\left[1-\cos(2\theta)\right]d\theta = 1$$

$$\frac{A^2}{2}\frac{a}{n\pi}\left\{[\theta]_0^{n\pi} - \frac{1}{2}\left[\sin(2\theta)\right]_0^{n\pi}\right\} = 1 \quad ; \quad \frac{A^2}{2}\frac{a}{n\pi}\left[(n\pi - 0) - (0 - 0)\right] = 1$$

e da sì i arcavoma sùbit che_

$$\frac{A^2}{2}a = 1 \quad \text{e donca} \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Nòstre autofonsion a son donca

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad \text{con} \quad n = 1,2,3,\cdots$$

I verificoma che coste autofonsion a sio ëdcò ortogonaj fra 'd lor., A venya che a sia

$$\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = 0 \quad \text{con} \quad m \neq n$$

e i foma sòn con n'esempi vardand ël prodòt scalar dle prime doe fonsion ($n = 1$ e $n = 2$).

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int_0^a A^2 \sin\frac{\pi}{a}x \cdot \sin\frac{2\pi}{a}x \cdot dx \quad \text{ma} \quad \sin\frac{2\pi}{a}x = 2\sin\frac{\pi}{a}x \cdot \cos\frac{\pi}{a}x \quad \text{donca}$$

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \int_0^a 2A^2 \sin\frac{\pi}{a}x \cdot \sin\frac{\pi}{a}x \cdot \cos\frac{\pi}{a}x \cdot dx$$

Se i foma la sostitussion ëd variàbil $\sin\frac{\pi}{a}x = z$ i l'oma che $\cos\frac{\pi}{a}x \cdot dx = dz$ e i notoma che cand $x = a$ antlora $z = 0$ e i otnoma che $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 2A^2 \int_0^0 z^2\, dz = o$.

La figura 3 a mostra la sàgoma ëd coste fonsion, ant l'órdin për n = 1, 2, 3. La lìnia bleu a dà $\Psi(x)$ e la lìnia maròn a dà $|\Psi(x)|^2$.

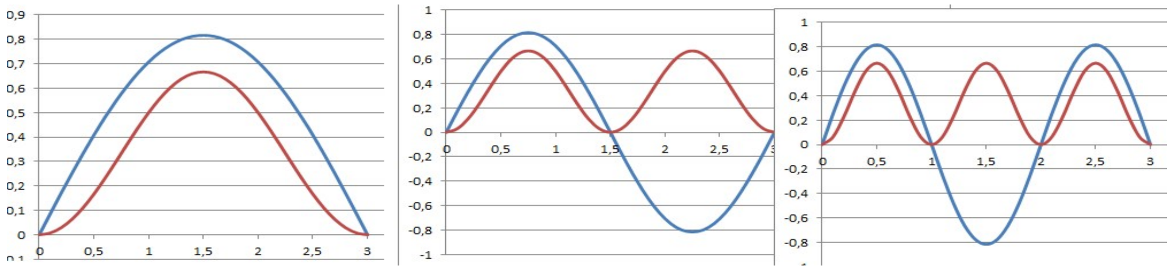

Figura 3 - Autofonsion

La fonsion d'onda completa për jë stat stassionari a l'é :

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \cdot e^{-i\frac{\pi^2 n^2 \hbar}{2ma^2}t}$$

I l'oma già vist che j'autovalor dl'emergìa a son $E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} = \frac{4\pi^2 \hbar^2 n^2}{8ma^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}$

Buca ëd potensial finìa

Adéss i consideroma ël cas ilustrà an figura 4 andova na partìcola a l'é confinà ant un beucc ëd potensial a parete àute V_0 . La situassion, a sta mira, a l'é donca ilustrà da le relassion:

$$\begin{aligned} &\text{Për} \quad x < -a \quad \rightarrow \quad V(x) = V_0 \\ &\text{Për} \quad -a \leq x \leq a \quad \rightarrow \quad V(x) = 0 \\ &\text{Për} \quad x > a \quad \rightarrow \quad V(x) = V_0 \end{aligned}$$

Ant l'interval andova ël potensial a val zero (driita la buca), l'equassiom dë Schrödinger indipendenta dal temp a l'é sempe °

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

donca la situassion drinta al beucc a l'é franch istéssa a cola dël beucc anfinì, ma a sta mira a càmbio le condission al contorn. An efét la solussion dl'equassion dë Schrödinger ant ël beucc a l'é sempe dël tipo

$$\Psi(x) = A\sin kx + B\cos kx \quad \text{andova} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

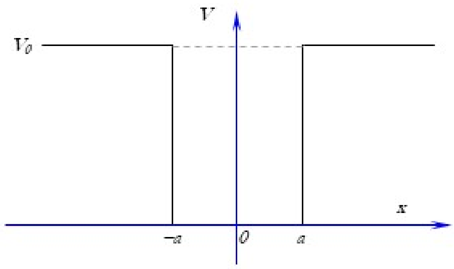

Figura 4 - Beucc ëd potensial finì

Fòra dal beucc l'equassion dë Schrödinger a dventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) + V_0\Psi(x) = E\Psi(x)$$

andova 'l potensial V_0 a l'é costant e finì. Costa equassion a peul esse butà ant la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = (E - V_0)\Psi(x)$$

e a-i son doe possibilità a seconda che $E > V_0$ opura $E < V_0$.

E > V₀

Ant ël prim cas, con $E > V_0$, podoma buté l'equassion ant la forma $\Psi''(x) = -k'^2\Psi(x)$ andova i l'oma butà $k' = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$.

Costa equassion a l'ha j'istéss tipo 'd solussion dla partìcola libera, vis-a-dì:

$$\Psi(x) = A\sin(k'x) + B\cos(k'x)$$

e, contut che a-i sia macassìa interferensa con ël beucc, për adéss i tratoma nen la còsa.

E < V₀

Ant ël cas, anvece, che $E < V_0$, l'equassion a peul esse scrivùa coma $\Psi''(x) = \kappa^2\Psi(x)$, andova i l'avroma $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$. La solussion la pì general a sarà:

$$\Psi(x) = De^{\kappa x} + Ge^{-\kappa x}$$

për la part $x < -a$, e a l'istéssa manera, për $x > a$ la solussion a sarà:

$$\Psi(x) = Me^{\kappa x} + Ne^{-\kappa x}$$

I l'oma vist che fòra dal beucc l'equassion a l'ha 'ncora 'd solussion. Antant i disoma che ant la part andova $x < -a$ a venta scarté la solussion $G e^{-\kappa x}$ che a divergg cand $x \to -\infty$. Anvece andova $x > a$ a venta scarté la solussion $M e^{\kappa x}$ che a divergg cand $x \to +\infty$. An definitiva le solussion da consideré a son :

$$
\begin{aligned}
&\text{Për}\quad x < -a \quad \to \quad \Psi(x) = D e^{\kappa x} \\
&\text{Për}\quad -a \le x \le a \quad \to \quad \Psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx) \\
&\text{Për}\quad x > a \quad \to \quad \Psi(x) = N e^{-\kappa x}
\end{aligned}
$$

Le condission al contorn che a përmëtto 'd trové le costant a son dàite da la continuità dle fonsion e dle relative derivà prime an sij pont ëd discontinuità dël potensial. Se i ciamoma con Ψ_1 la fonsion ant ël tràit con $x < -a$, con ψ_2 la fonsion ant ël beucc e con ψ_3 la fonsion ant ël trait con $x > a$, i podoma scrive che:

$$
\Psi_1(-a) = \Psi_2(-a) \quad ; \quad \Psi_2(a) = \Psi_3(a)
$$

$$
\frac{d\Psi_1(-a)}{dx} = \frac{d\Psi_2(-a)}{dx} \quad ; \quad \frac{d\Psi_2(a)}{dx} = \frac{d\Psi_3(a)}{dx}
$$

Ste equassion a l'han doi grup ëd solussion, che a son ëd doi tipo diferent. Ël prim tipo a l'é col dle "***solussion simétriche*** ", andova $A = 0$ e $D = N$. Lë scond tipo a l'e col dle "***solussion antisimétriche*** ", andova $B = 0$ e $D = -N$.

Për le solussion simétriche i l'oma:

$$
N e^{-\kappa a} = B\cos(ka) \quad ; \quad -\kappa N e^{-\kappa a} = -kB\sin(ka)
$$

e fasend ël rapòrt dle doe espression i l'oma che $\kappa = k\tan(ka)$.

A l'é fàcil vëdde che për le solussion antisimétriche as oten che $\kappa = -k\cot(ka)$.

A venta arcordé che tant κ coma k a dipendo da l'energìa, e mach certi valor a sodisfo j'equassion che a ven-o da le condission ëd continuità. Donca 'dcò ij livéj d'energìa a saran discrét (i soma ant la situassion andova $E < V_0$) , e as trata dë stat anlià.

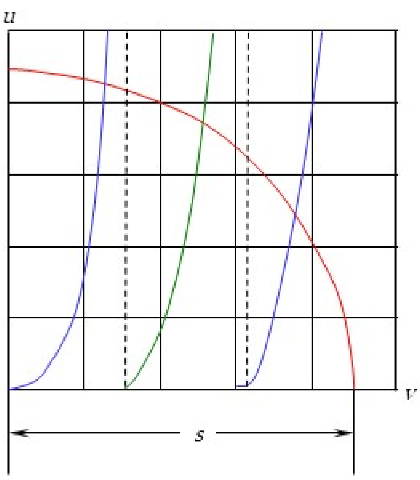

Figura 5 - Solussion gràfica dle fonsion dl'energìa.

J'equassion dl'energìa a peulo nen esse arzolvùe da na mira analitica, ma as peul dovré un métod gràfich opura 'd métod numérich. Sì i vardoma na manera d'arzòlve j'equassion an manera gràfica.

I definima doe variàbij adimensionaj che i ciamoma $u=\kappa a$ e $v=ka$, e na costant u_0, dont i consideroma ël quadrà, anlià mach a le caraterìstiche fisiche dël problema spessìfich. I l'oma $u_0^2=\frac{m 2 a^2 V_0}{\hbar^2}$

An coste condission i podoma scrive $u^2=u_0^2-v^2$ com as peul sùbit verifiché, arcordand le definission ëd κ e k : $a^2\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}=\frac{2ma^2V_0}{\hbar^2}-a^2\frac{2mE}{\hbar^2}=a^2\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$.

I podoma donca scrive le doe equassion, che a corispondo sempe a cole arcavà da le condission ëd continuità: $u=\sqrt{u_0^2-v^2}=v\tan v$ (solussion pari) ; $u=\sqrt{u_0^2-v^2}=-v\cot v$ (solussion dispari).

Për comodità i ciamoma $l = 2\ a$ la larghëssa dël beucc, e parèj i arscrivoma $u_0^2=\frac{ml^2V_0}{2\hbar^2}$, e da l'espression $u^2=u_0^2-v^2$ i scrivoma $u^2+v^2=\frac{ml^2V_0}{2\hbar^2}$, che a deuv esse sodisfàita ansema a j'equassion $u=v\tan v$ e ; $u=-v\cot v$.

I podoma antlora passé a la solussion gràfica ilustrà an figura 5. An sël pian *v,u,* l'equassion $u^2+v^2=\frac{ml^2V_0}{2\hbar^2}$ a arpresenta un sercc con ragg $\sqrt{\frac{ml^2V_0}{2\hbar^2}}$ che a l'é disegnà an ross. An nòstr but i podoma dé un valor qualonque an unità qualonque. I l'oma che le solussion a son an corispondensa a j'intersessionr e a la riga rossa e le righe bleuve (solussion pari) e vërde (solussion dispari.) . Ël valor v a l'é ugual a ka e a arpresenta un àngol. La prima curva bleuva a stà ant la fassa da 0 a $\pi/2$, la prima riga vërda a stà ant la fassa da $\pi/2$ a π, e via fòrt.

Ël nùmer djë stat anlià a dipend da quant a l'é longh ël ragg $\sqrt{\frac{ml^2V_0}{2\hbar^2}}$, vis-a-dì da le caraterìstiche dëd beucc. Për cit ch'a sia sto ragg, a-i é sempe almanch na solussion ant la prima fassa. An nòstr esempi jë stat anlià a son tre. An corispondensa a ògni intersession as treuva un valor vn dl'assissa, e i arcordoma che i l'oma butà $v = k\ a$, e donca a ògni intersession a corispond un valor $v_n = k_n\ a$. Ma i l'oma $k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ e donca $k_n=\frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar}=\frac{v_n}{a}$. Se donca i arcavoma ël valor ëd E_n i otnoma :

$$\frac{2mE_n}{\hbar^2}=\frac{v_n^2}{a^2}\quad\rightarrow\quad E_n=\frac{\hbar^2v_n^2}{2m\,a^2}=\frac{2\hbar^2v_n^2}{m\,l^2}$$

A parte da sta mira as peul arpié nòstre equassion për trové j'autofonsion, còsa che ambelessì i stoma nen a fé.

Scalin ëd potensial

I vardoma adéss n'àutra situassion anteressanta, che a l'é ilustrà an figura 6, andova a-i é në scalin ëd potensial, che a passa da un livél $V(x) = 0$ a un livél $V(x) = V_0$, e për fissé j'idèje i suponoma che lë scalin a sia a $x = 0$. Donca i l'oma :

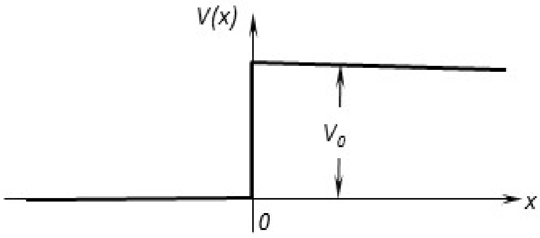

Figura 6 - Scalin ëd potensial

$$V(x)=\begin{cases}0 & \text{cand} \quad x<0 \quad \text{prima region}\\ V_0 & \text{cand} \quad x\geq 0 \quad \text{scubda region}\end{cases}$$

L'equassion dë Schrüdinger an sto cas as arzolv, com i l'oma vist prima, an manera diferenta se E a l'é o' àut ò pì bass rispét a V_0. Ambeless' an anteréssa ël cas d $E < V_0$. Am coste condission, ant le doe region i l'oma le solussion dël tipo:

$$\Psi_1(x)=A\sin(kx+\varphi) \quad ; \quad \Psi_2(x)=Be^{-\kappa x}$$

$$\text{andova} \quad \varphi=\text{fase cost.} \quad ; \quad k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad ; \quad \kappa=\sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$$

A venta peui consideré le condission ëd continuità al confin dle doe region butand che për $x = 0$ l'ugualiansa ëd fonsion e derivà prima. I l'oma donca le doe equassion:

$$A\sin\varphi=B \quad ; \quad kA\cos\varphi=-\kappa B$$

Dividend la sconda për la prima i otnoma che $k\cot\varphi=-\kappa$ mentre i podoma scrive la prima coma $\sin\varphi=\frac{B}{A}$ -

Da la prima ëd coste doe espression i arcavoma che $\cot\varphi=-\frac{\kappa}{k}$. Se i suponoma che V_0 a chërsa r a vada bers anfinì $(V_0\rightarrow\infty$. ëdcò $\kappa_0\rightarrow\infty$ e, coma consegoensa, $\cot\varphi\rightarrow\infty$. Doca i l'oma che $\varphi\rightarrow n\pi$ andova $n=0, 1, 2, \cdots$

Sòn a dis che $\sin\varphi=\frac{B}{A}=0$, e domca a venta chee $B = 0$. Coma consegoensa $\Psi_2(x)=0$, com i l'avìo supòst parland ëd buca 'd potensial anfinìa.

Bariera 'd potensial

Adéss i consideroma la situassion andova ël potensial an fonsion dla coordinà x a l'é coma sì sota:

$$\begin{aligned}&\text{Për} \quad x<0 \quad \rightarrow \quad V(x)=0\\ &\text{Për} \quad 0\leq x\leq a \quad \rightarrow \quad V(x)=V_0\\ &\text{Për} \quad x>a \quad \rightarrow \quad V(x)=0\end{aligned}$$

e i arpresentoma costa situassion a figura 8.

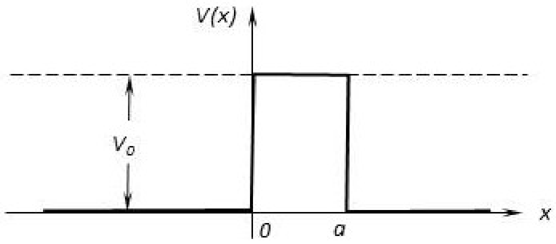

Figura 7 - Bariera 'd potensial

I suponoma na partìcola che a riva da -∞ e che a và ant la diression positiva. I consideroma ij doi cas: col con l'energìa E dla partìcola $E > V_0$ e col con l'energìa $E < V_0$.

An tuti doi ij cas i podoma vëdde che ël comportament quantìstich a l'é diferent dal comportament clàssich.

Energìa E > V_0

I partoma dal consideré 'l cas andova $E > V_0$ e i savoma l'equassion dë Schrödinger për le tre zòne ëd nòstr problema, e le relative solussion, ch'i l'oma vist ant ij cas ëd prima.

Le solussion a son dàite da:

$$\psi_1 = e^{ikx} + A e^{-ikx} \quad \text{andova} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$\psi_2 = B e^{i\kappa x} + B' e^{-i\kappa x} \quad \text{andova} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$$

$$\psi_3 = C e^{ikx} \quad \text{andova} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

andova i l'oma butà, për comodità, ugual a *1* ël coeficent dl'ònda incidenta, e i l'oma suponù che dòp la bariera a-i sia mach l'onda propagà vers l'anfinì. I scrivoma le condission ëd continuità ch'i l'oma vist prima.

Për la continuità fra ψ_1 e ψ_2 le condission a son:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad \rightarrow \quad 1 + A = B + B'$$
$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0) \quad \rightarrow \quad ik(1 - A) = ik'(B - B')$$

mentre për la continuità fra ψ_1 e ψ_2 le condission a son:

$$\psi_1(a) = \psi_2(a) \quad \rightarrow \quad B e^{i\kappa a} + B' e^{-i\kappa a} = C e^{ika}$$
$$\psi_1'(a) = \psi_2'(a) \quad \rightarrow \quad ik\left(B e^{i\kappa a} - B' e^{-i\kappa a}\right) = ikC e^{ika} \equiv ikC'$$

andova, për comodità, i l'oma butà $C' = C e^{ika}$.

I calcoloma ij coeficent ëd trasmission D e d'arbatiment R. Sti coeficent a son definì dovrand la densità 'd corent ëd probabilità ch'i l'oma vist prima.

$$D = \frac{|j_{trs}|}{|j_{inc}|} \quad ; \quad R = \frac{|j_{arb}|}{|j_{inc}|}$$

andova j_{trs} a l'é la densità 'd corent dl' onda trasmëttùa (onda che a corispond a ψ_3), j_{arb} a l'é la densità 'd corent arbatùa (onda che a corispond a lë scond termo dl'onda ψ_1), e j_{inc} a l'e la densità 'd corent incidenta (onda che a corispond al prim termo dl'onda ψ_1). Aplicand la definission dla densità 'd corent ëd probabilità i trovoma che:

$$j_{inc} = \frac{k\hbar}{m} \quad ; \quad j_{trs} = \frac{k\hbar}{m}|C|^2 \quad ; \quad j_{arb} = \frac{k\hbar}{m}|A|^2$$

e se i sostituima i l'oma:

$$D = |C|^2 = |C'|^2 \quad ; \quad \mathrm{R} = |A|^2$$

Da j'equassion ëd continuità ch'i l'oma scrivù i podoma arcavé A e C':

$$A = -\frac{i\left(k^2 - \kappa^2\right)\sin(\kappa a)}{2k\kappa\cos(\kappa a) - i\left(k^2 + \kappa^2\right)\sin(\kappa a)}$$
$$C' = \frac{2k\kappa}{2k\kappa\cos(\kappa a) - i\left(k^2 + \kappa^2\right)\sin(\kappa a)}$$

e donca i l'avroma, svilupand j'espression al quadrà, che:

$$\mathrm{R} = \frac{\left(k^2 - \kappa^2\right)^2 \sin^2(\kappa a)}{4k^2\kappa^2 + \left(k^2 - \kappa^2\right)^2 \sin^2(\kappa a)}$$
$$D = \frac{4k^2\kappa^2}{4k^2\kappa^2 + \left(k^2 - \kappa^2\right)^2 \sin^2(\kappa a)}$$

Lòn ch'a peul noté a l'é che $R + D = 1$ com a deuv esse, dal moment che la partìcola ò a ven trasmëttùa, ò a ven arbatùa.

Coma sconda còsa i podoma vëdde che, contut che l'energìa E dla partìcola a sia stàita supunùa pì àuta che V_0, la probabilità d'arbatiment a l'é nen, an general ugual a zero.

A-i son però ij valor ëd κa che, a porto $\sin(\kappa a)$ a zero, che a mando a zero la probabilirà R d'arbatiment. Donca për $\kappa a = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} a = n\pi$, andova n a l'é un nùmer antregh, la trasmission a l'é total. Da na mira clàssica, anvece, la trasmission a dovrìa esse sempe total.

Energìa E < V_0 - Efét tunel

Vardoma adéss ël cas ëd cand $E < V_0$, che da na mira clàssica a corispondrìa a l'arbatiment total. Con j'istesse posission ëd prima le solussion dl'equassion dë Schrodinger a son:

$$\psi_1 = e^{ikx} + A e^{-ikx} \quad \text{andova} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$
$$\psi_2 = B e^{-i\kappa' x} + B' e^{i\kappa' x} \quad \text{andova} \quad \kappa' = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$
$$\psi_3 = C e^{ikx} \quad \text{andova} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Rispét a prima lòn ch'a cambia a l'é che se al pòst ëd κ i butoma $i\kappa'$, j'equassion da arzolve a son j'istésse 'd prima. I notoma peui che as trata 'dcò 'd sostituì : $\sin(\kappa a)$ con $i\sinh(\kappa' a)$ e 'dcò $\cos(\kappa a)$ con $\cosh(\kappa' a)$. As oten che

$$A = -\frac{\left(k^2 + \kappa'^2\right)\sinh\left(\kappa' a\right)}{2k\kappa' i \cosh\left(\kappa' a\right) + \left(k^2 + \kappa'^2\right)\sin\left(\kappa' a\right)}$$
$$C' = \frac{2k\kappa' i}{2k\kappa' i \cosh\left(\kappa' a\right) + \left(k^2 + \kappa'^2\right)\sin\left(\kappa' a\right)}$$

e donca i l'avroma, svilupand j'espression al quadrà coma prima, che:

$$R = \frac{\left(k^2 + \kappa'^2\right)^2 \sinh^2\left(\kappa' a\right)}{4k^2\kappa'^2 + \left(k^2 + \kappa'^2\right)^2 \sinh^2\left(\kappa' a\right)}$$
$$D = \frac{4k^2\kappa'^2}{4k^2\kappa'^2 + \left(k^2 + \kappa'^2\right)^2 \sinh^2\left(\kappa' a\right)}$$

An sto cas i podoma noté che ël coeficent ëd trasmission a l'é mai ugual a zero, e donca a-i é sempe na dàita probabilità che la partìcola a riva a passé la bariera, contut che soa energìa E a sia $E < V_0$. Cost a l'é ciamà "*Efét tunel*".

I arportoma giusta quàich esempi gràfich indicativ ëd lòn ch'as peul trové për le fonsion d'onda (livél fondamental) aplicand le tratassion fàite fin-a sì. Sempe ant na dimensipn i vardoma na buca ëd potensial con na parete anfinìa e l'àutra finìa, e peui na buca a parete anfin'e con na nariera finìa ëd potensial andrinta. Is arferima a figura 8 e figura 0.

An figura 8 s peul vëdde le condission butà da na parete 'd potensial anfinìa a fòrsa la partìcola a sté ant la nuca ëd potensial, nabdabd a zero la probabilità ëd trové la partìcola nidema fòra dla buca. Ant la diression andova la parete ëd potensial a l'é limità, contut che V0 > E , a-i é na probabilità -ed trové la parìcola fëra dla cuca. Sta probabilità a cala ampressa con la distansa da la parete.

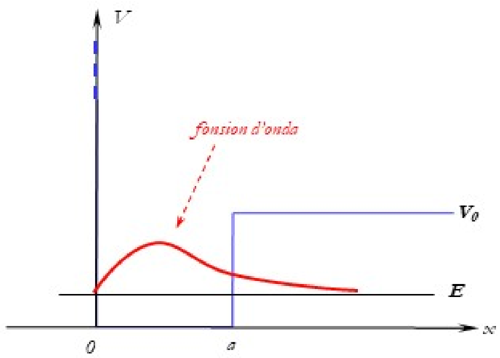

Figura 8 - Buca ëd potensial con na parete anfinìa e un-a limità.

Ant la figura 9 i l'ona considerà na buca ëd profondità anfinìa, con andrinta na bariera d potensial d'autëssa limitò, ma macassìa pì àuta dl'energìa dla partìcola. Sensa intré ant ij particolar dël càlcol, i disoma che a esist la probabilità che la partìcola a traversa la bariera e cje a peussa esse trovà an tote doe le part dla buca.

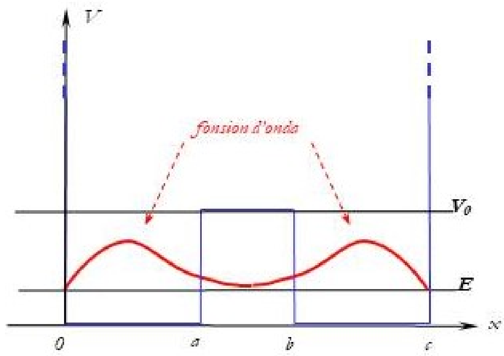

Figura 9 - Buca anfinìaa con bariera interrna

La penetrassion ant la bariera e l'efét tunel a diminuisso con l'aurëssa dla bariera, , la larghëssa dla buca e dla bariera, e la nassa dla partìcola- Coma tuti ij fenòmeno quantìstich, ëdcò costi as peulo not* mach a livél atòmich e sub-atàmich, për partìcole atòmiche, coma le partìcole alfa emëttùe da le nos radio-ative-

Ossilator arnònich

Ant ël but ëd nòstr traxaj cost a l'é n'aegoment amportant përchè l'ossilator armònich a l'é pijà coma modél për studié le vibrassion dj'àtomo ant ij cristaj. Për sòn i arciamoma l'ossilator vist da na mira clàssica.

Ossilator clàssich

As trata dël moviment ëd na massa m sota l'assion ëd na fòrsa elàstica f proporsional e an sens contrari a lë spostament x da na posission d'echilibri, andova i ciamoma k la costant positiva ëd proporsionalità fra spostament e fòrsa. I l'oma donca che $f = -kx$

An figura 10 i arportoma la situassionch'i l'oma supòst, andova i l'oma indicà con a la màssima elongassion dla massa m .

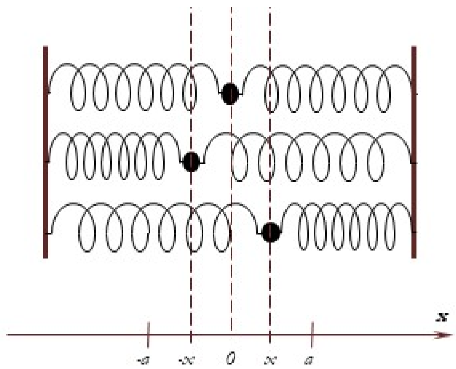

Figura 10 - Ossilator clàssich

Se V a l'é ël potensial, i savoma che la fòrsa a l'é dàita da $f = -\dfrac{dV}{dx}$, e da sì i arcavoma che

$$V = -\int f\,dx = \frac{1}{2}kx^2 + \text{cost}$$

ma la fòrsa f a l'é ìdcò dàita da la massa për l'acelerassion, donca $f = m\ddot{x}$ e donca i podoma 'dcò scrive che

$$-kx = m\frac{d^2x}{dt^2}$$

Costa equassion diferensial a l'é sodisfàita da na fonsion $x(t)$ dël tipo:

$$x = a\cos 2\pi\left(\nu t - \phi\right)$$

andova a a l'é l'elongassion màssima, e andova i l'oma butà $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$ - Ma ν a corispond a na frequensa che. moltiplicà për 2π, a dà na pulsassion ω. Donca i l'oma che $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ e che $k = \omega^2 m$.

A sta mira i podoma scrive lìespression dl'energìs total che a l'é

$$E_{tpt} = T + V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

e i sostituima j'espression ëd x e soa derivù prima. I otnoma:

$$E_{tpt} = \frac{1}{2}m a^2\left(2\pi\nu\right)^2 \sin^2 2\pi\left(\nu t - \phi\right) + \frac{1}{2}k a^2\left(2\pi\nu\right)^2 \cos^2 2\pi\left(\nu t - \phi\right)$$

ma se i notoma che ant ël prim termo dl-e scond member $m\left(2\pi\nu\right)^2 = m\omega^2 = k$ e se i notoma che j'argoment ëd $\sin^2$ e $\cos^2$ a son j'istésse donca l'adissiom ëd $\sin^2$ e $\cos^2$ a val 1, l'espressiom as arduv a :

$$E_{tpt} = \frac{1}{2}k a^2$$

A arzulta donca che l'energìa total E_{tot} a l'ha 'd valor che a peulo cambié con continuità e che a son anlià a le caraterìstiche fisiche dël sistema (reassion elàstica k e selongassion màssima a), parèj coma la pulsassion ω d'ossilassion (che a dipend da k e da la massa m).

Se i pensoma anvece nen a n'ossilator teòrich ma a ma molécola bi-atòmica, antlora is arferima al modél ëd figura 11, andova i suponoma na molécola fàita da doi àtomo diferent (pr'esempi *HCl* (àcid cloridrich).

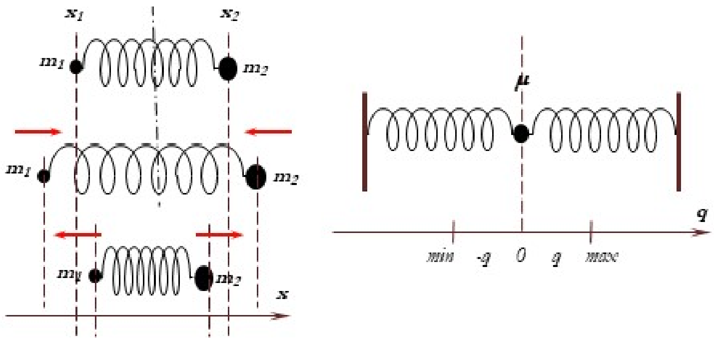

Figura 11 - Modél per ossilassion ëd molécola bi-atòmica

)I doi àtomo a vinro an manera elàstica avzinandse e slontamamdsa antorna a na posission ressìproca echilibri. I podoma antlora consideré la coordinà q che a val $q = 0$ cand j'àtomo a son ant la posission d'echiilibri, indicà an figura con x_1 e x_2 . a dventa negativa cand la distansa fra j'àtomo as scursa e positiva cand j'àtomo as ëslontan-o. La coordinà q a l'é donca la diferensa fra la distansa a l'arpòs e la distansa istantània dj'àtomo. Peui i consideroma na massa ridòta μ dàita da $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ e parèj i otnoma ël modél dla sconda part ëd figura 11, che a va bin a studié la dinàmica dël sistema, ant l'istéssa manera ëd prima.

Ossilator quantìstich

Is arferima torma a figura 10, e i dovroma ij sìmboj che i l'oma dovrà ambelelà, con j'istéss significà. Suponend che ël potensial V a sia nen dipendent dal temp, i podoma dovré l'equassion dë Schrödimnger nen dipendenta dal temp. $\hat{H}\Psi = E\Psi$. I l'oma:

$$H = T + V = \frac{1}{2}m\,v^2 + \frac{1}{2}k\,x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\,\omega^2\,x^2$$

e dal moment che i l'oma, com i l'oma già vist, che $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$ e che $\hat{x} = x$, l'opperatpr $\hat{H}$ a dventa:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\,\omega^2\,x^2$$

L'equassion diferensial a j'autovalor da arzolve a l'é donca:

$$\Psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}m\,\omega^2\,x^2\right)\Psi(x) = 0$$

andova però i foma un cambi ì'd variàbil, e i butoma $\xi = \frac{x}{x_0}$ con $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\,\omega}}$ che a l'é la scala 'd longhëssa fondamental dël sistema an esame. L'equassion a dventa

$$\Psi''(\xi) + \left(\lambda - \xi^2\right)\Psi(\xi) = 0 \quad \text{andova} \quad \lambda \equiv \frac{2E}{\hbar\,\omega}$$

St'equassion, për $|\xi|$ che a dventa gròss, ha l'ha solussion dël tipo $\Psi(\xi) = e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}$ ma un-a dle doe solussion a l'é divergenta për $|\xi|$ che a va a l'anfinì. I dercoma donca na solussion dël tipo:

$$\Psi(\xi) = e^{\pm\frac{\xi^2}{2}}\,u(\xi)$$

e as treuva che $u(\xi)$ a venta che a sia solussion dl'

equassion diferensial

$$u''(\xi) - 2\xi\,u'(\xi) + (\lambda - 1)\,u(\xi) = 0$$

Le solussion a costa equassion a peulo esse sercà ant la forma ëd série 'd potense ëd ξ , vjs-a-dì:

$$u(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n\,\xi^n$$

e se i sostituima costa espression ant l'equassion diferensial sì dzora i trovoma:

$$\sum_{n=0}^{\infty}\left[(n+1)(n+2)\,a_{n+2} + (\lambda - 1 - 2n)\,a_n\right]\xi^n = 0$$

e da sì a ven la relassion recursiva $a_{n+2} = \frac{2n + 1 - \lambda}{(n+1)(n+2)}a_n$

An costa manera i l'oma che tuti ij coeficent d'órdin pari a son anlià fra 'd lor da cost'ùltima relassion, parèj coma tuti ij coeficent d'órdin dìspari- Për ògni valor ëd λ , e donca për ògni valor ëd E , i l'oma doe solussion andioendente, dont la prima a ven dal parte com $a_0 \neq 0 \quad ; \quad a_1 = 0$, che a conten mach potense pari (fonsion ***pari***) , mentre la sconda a vem dal parte con $a_0 = 0 \quad ; \quad a_1 \neq 0$, che a conten mach potense dispari (fonsion ***dispari***).

Nen tute le solussion trovà, macassìa, a son acetàbij. An efét as dimostra che se $n \to \infty$ la série a divergg. A venta donca che a càpita che da na dàita mira anansas treuva che $a_{n+2} = 0$ s donca la série as arduv a un polinòmi. Sòn a càpita mach cand

$$\lambda = 2n + 1 \quad \text{e donca cand} \quad E_n = \hbar\,\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{con} \quad n = 0,1,2,3,\cdots$$

An costa manera i l'oma trovà ij livéj dl'energìa consentì, che a son discrét a rason dle condission ëd limitatëssa asintàtica për la fonsion d'onda.

J'autofonsion relative ai livéj d'energìa as treuvo an manera pitòst sèmpia. L'autofonsion dël livél fondamental, për $n = 0$, a sarà dël tipo $\Psi_0(\xi) = a_0\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ përchè ij termo da a_2 anans a son uguaj a zero. Sòn a val për le fonsion pari, andova da a_0 i podoma trovè a_2 e via fòrt, mentre che për le fonsion dìspari i partoma dal prim livél ecità për $n = 1$ andova i l'oma $\Psi_1(\xi) = a_1\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ përchè ij termo da a_3 anans a son uguaj a zero. Sòn a val për le fonsion dìspari, andova da a_1 i podoma trovè a_3 e via fòrt-

An general l'autofonsion ch'a fà n a sarà

$$\Psi_n(\xi) = C_n\, H_n(\xi)\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

andova C_n a son le costant che a ven-o definìe da le condission ëd normalisassion, e H_n a son ij "***polinòmio ëd Hermite***", che a son le série troncà al termo ch'a fà n , ch'i l'ona vist prima. An general as peul dimostr* che costi polinòmi as arcavo da la fòrmula :

$$H_n(\xi) = c\, e^{\xi^2}\, \frac{d^n}{d\xi^c}\left(e^{-\xi^2}\right) \quad \text{andova} \quad c = (-1)^n$$

Ij prim sinch polinòmi ed Hermite a son:

$$H_0(\xi) = 1$$
$$H_1(\xi) = (-1)^1\, e^{\xi^2}\, \frac{d}{d\xi}\left(e^{-\xi^2}\right) = -e^{\xi^2}\left(-2\xi e^{-\xi^2}\right) = 2\xi$$
$$H_2(\xi) = e^{\xi^2}\, \frac{d}{d\xi}\left(-2\xi e^{-\xi^2}\right) = e^{\xi^2}\left(-2e^{-\xi^2} + 4\xi^2 e^{-\xi^2}\right) = 4\xi^2 - 2$$
$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$
$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$$

Adéss i podoma normalisé la solussion general $\Psi_n(\xi) = C_n\, H_n(\xi)\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ dl'equassion dë Schrödinger e i otnoma la fonsion d0onda (autofonsion dl'energììa) d'onda :

$$\Psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2^n\, n! \cdot \sqrt[4]{\pi}}}\, H_n(\xi)\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

andova is arcordoma che $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x = \frac{\sqrt[4]{mk}}{\sqrt{\hbar}}x$. Nostr potensial V i l'ona vist che a l'é $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ con

$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\xi$, e donca $V = \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar}{m\omega}\xi^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega\xi^2$

An figura 12 i l'oma an sl'ass dj'ass9sse la variàbil ξ e an slòass dj'ordinà la fonsion $V/(\hbar\omega)$ e ij livéj $E_n/(\hbar\omega)$. La fonsion d'onda ch'i l'oma arpresentà al'é arferìa al relativ livél d'energìa (an figura a l'é adissiomà a 4,5) e sòn a mostra che a-i é 'ncora fonsion dlonda contut che 'l potensial a dventa $V > E$ com i l'-oma vist parland dl'efét tunel-

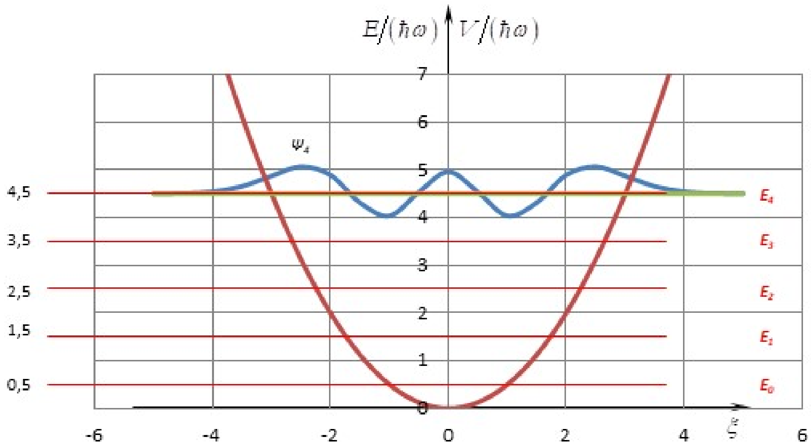

Figura 12 - Potensial, livéj En e fonsion d'onda Ψ4-

I notoma che l'energìa a l'ha livéj discrét con intervaj costant, A-i é nìenergìa ëd "***pont zero***" che a corispond a la pì cita indeterminassion dël prinsìpi ëd Heisemberg. Man man ch3 n a chërs, la densità ëd probabilità $|\Psi|^2$ a tend a dventé coma cola clàssica.0

Partìcola ch'as bogia an tre dimension

I arpijoma lòn ch'i l'oma vist fina sì, considerànd però che la partìcola a peussa bogésse an tre dimension, sempe però considerand la partìcola coma un pont. P-er adéss i continuoma a nen consideré xola grandëssa caraterìstica dla mecànica quantìstica che a l'é lë spin dle partìcole, còsa ch'i vëddroma peuian manera bin larga.

Sistema con Hamiltonian-e separàbij

Ël problema dë Schrödinger indipendent dal temp as peul arduve an manera sèmpia a tre problema ant na dimension, se lpHamiltonian-a dël sistema a peul esse butà ant la forma:

$$H(x,y,z)=H_1(x)+H_2(y)+H_3(z)$$

Se as conòsso tute j'autofonsion ëd $\widehat{H}_1(x)$, vis-a-dì $\{\Psi_{E_1}(x)\}$ e a l'istessa manera j'autofonsion $\{\Psi_{E_2}(y)\}$ ëd $\widehat{H}_2(y)$, j'autofonsion $\{\Psi_{E_3}(z)\}$ ëd $\widehat{H}_3(z)$, e ij corispondent autovallor $\{E_1\},\{E_2\},\{E_3\}$, antlora ël problema a j'autovalor, che a l'é:

$$\widehat{H}(x,y,z)\Psi_E(x,y,z)=\left[\widehat{H}_1(x)+\widehat{H}_2(y)+\widehat{H}_3(z)\right]\Psi_E(x,y,z)=E\Psi_E(x,y,z)$$

a amet coma solussion tuti e mach ij prodòt dj'autofonsion $\Psi_E(x,y,z)=\Psi_{E_1}(x)\Psi_{E_2}(y)\Psi_{E_3}(z)$,mentre j'autovalorelativ a arzulto esse $E=E_1+E_2+E_3$, .

Partìcola ant na scàtola tridimensional

Disoma sùbit che për scàtola tridimensional i antendona në spassi limità che i consideroms un paralelepìped, con drinta na partìcola che a peul nen suprtppré le face, coma se a fusso na parete ëd potensial anfinì.

I pijoma donca consideré na trien-a d'ass cartesian ortogonaj e un oaralelepìped con un cò ant l'orìgin e ij lat arlong j'ass *x, y, z* longh, ant l'órdin *a, b, c* , com arpresentà an figura 13.

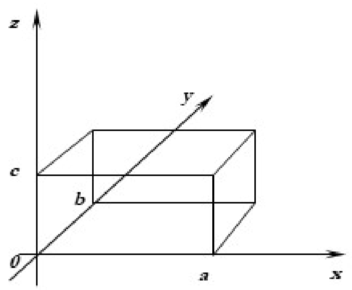

Figura 13 - Scàtola ëd confinament dla partìcoola

Donca i l'oma che ël potensial $V(x, y, z)$ a pija, ant lë spassi, ij valor:

$$V(x,y,z)=\begin{cases} 0 \quad \text{se} \quad (0\le x\le a)\cap(0\le y\le b)\cap(0\le z\le c) \\ \qquad\qquad \infty \quad \text{an tuti j'àutri cas} \end{cases}$$

L'equassion dë Schrödinger indipendenta dal temp për na partìcola ant la scàtola, (con $V = 0$) a l'é :

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

As peul dovré la separassion dle variàbij. përchè le Hamiltonian-e a son separàbij, donca da lòn ch'i l'oma vist prima :

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y}\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = E$$

Che la fonsion d'onda a prussa esse considerà coma prodàt ëd tre fonsion dle tre variàbij, a ven da soa interpretassion probabilìstica (densità ëd probabilità che la partìcola a l'àbia la posission x, e 'dcò la posission y, e 'dcò la posission z). E dal moment che x, y, z, a son andipendente, i podoma separé costa equassion an tre equassion;

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X}\frac{d^2 X}{dx^2} = E_x \quad ; \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{y}\frac{d^2 Y}{dY^2} = E_y \quad ; \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z}\frac{d^2 Z}{dz^2} = E_z$$

andova i l'oma $\mathrm{E} = E_x + E_y + E_z$

Ëd coste tre wquassion i conossoma le solussion che an dan tre ansema s'autofonsion con ij relativ autovalor, che a son, second lòn ch'i l'oma vist ant na dimension :

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \quad \text{con autovalor} \quad E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2}$$

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \cdot \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \quad \text{con autovalor} \quad E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2}$$

$$Z(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \cdot \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right) \quad \text{con autovalor} \quad E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}$$

Cand doe ò tre dimension dla scòtola a son istésse, i l'oma degenerassion, vis-a-dì diferente autofonsion con jë stess autovalor. Vardoma sti livéj d'energìa total e le relative degeberassion, ant l'ipòteri che i l'àbio che $a = b = c$:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m a^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

n_x	n_y	n_z	$n^2_x + n^2_y + n^2_z$	*Degenerassion*
1	1	1	3	1
2	1	1	6	3
1	2	1	6	
1	1	2	6	
2	2	1	9	2
2	1	2	9	
2	2	2	12	1

e via fërt parèj. As peul vëdde, pr'esempi che a-i son tre stat diferent, con tre diferente fonsion d'onda ,che a son $\Psi(x_{n=2}, y_{n=1}, z_{n=1})$; $\Psi(x_{n=1}, y_{n=2}, z_{n=1})$; $\Psi(x_{n=1}, y_{n=1}, z_{n=2})$. Tute tre coste autofonsion a l'han coma autovalor $E = \dfrac{6h^2}{8m a^2}$

Ossilator armònich an tre dimension

I suponoma un pont material ëd massa m, che as treuva ant l'orìgindìun sistema d'arferiment cartesian ortogonaj. Ël pont a l'é sog*t a na fòrsa proporsional a lë spostament da l'orìgin (fòrsa elàstica), dont le component a valo $f_x = -c\,x$; $f_y = -c\,y$; $f_z = -c\,z$, andova c a l'é la costant d'elastissitò che i suponoma l'istessa për le tre diression. Com i l'oma vist për ël cas unidiressional, ël potensial ëd costa fòrsaa l'avrà component $V_x = \int f_x\,dx = \frac{1}{2}c\,x^2$; $V_y = \int f_y\,dy = \frac{1}{2}c\,y^2$; $V_z = \int f_z\,dz = \frac{1}{2}c\,z^2$ - I consideroma peui che, da la f'sica ëd Newton, i l'oma che la pulsassion dl'ossilksssion a l'ç dòita da $\omega = \sqrt{c/m}$, e sòn a va 'dcò binant ël vas quantìstich.

Operator Hamiltonian

Coma prima i podoma scrive l'operator hamiltonian adissionand l'operator dl'energìa cinética, com i l'oma già vist, esprimà com adiddion ëd soe component, component, con l'operator dl'energìa potensial, sempe esprimù an component, e i otnoma:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \frac{1}{2}c\left(x^2 + y^2 + z^2\right)$$

Rispét al cas dla scàtola, adéss i l'oma un potensial parabòlich a smijansa dël cas dl'ossilator unidimensional ch'i l'oma vist prima. L'equassiom de Schrödinger indipendenta dal temp da arzòlve për trové j'autovalor dl'energìa (e le relative autofonsion) a l'é donca :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \frac{1}{2}c\left(x^2 + y^2 + z^2\right)\right]\Psi(x,y,z) = E\,\Psi(x,y,z)$$

Le condission al contorn a son che la fonsion $\Psi(x,y,z)$ a vada a zero a na distansa gròssa dal pont d'echilìbri teòrich che për noiàutri a l'é l'orìgim dj'ass.

Separassion dle variàbij

Parèj com il'oma vist për la scàtola an tre dimension, ëdcò ambelessì i podoma separé l'equassion sì dzora an tre equassion, ognidun-a relativa a na component e serché për ognidun-a j'autofonsion e ij relativ autovalor, coma se as tratèisa ëd tre problema unidiressionaj separà. I l'oma peui vist ch j'autofonsion dël problema tridimensional a son tuti ij possìbij prodòt dle autofomsion unidimensionaj, mentre j'autovalor a son j'adission dlj'autovalor unidimensionaj relativ-

An termo pì precis i l'oma che le tre equassion diferensiaj ëd partensa a ven-o dal cas dl'ossilator unidimensional , ma sì i dovroma na manera un pòch diferenta d'andé anans.

La fonsion d'onda a l'é dàita da $\Psi(x,y,z) = \Psi_x(x)\Psi_y(y)\Psi_z(z)$ e l'ebergìa total a l'é dàita da $E = E_x + E_y + E_z$. Separand le variàbij i l'oma :j'equassion:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''_x(x) + \frac{1}{2}c\,x^2\,\Psi_x(x) = E_x\,\Psi_x(x) \;\Rightarrow\; E_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Psi''_x(x)}{\Psi_x(x)} + \frac{1}{2}c\,x^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''_y(y) + \frac{1}{2}c\,y^2\,\Psi_y(y) = E_y\,\Psi_y(y) \;\Rightarrow\; E_y = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Psi''_y(y)}{\Psi_x(y)} + \frac{1}{2}c\,y^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''_z(z) + \frac{1}{2}c\,z^2\,\Psi_z(z) = E_z\,\Psi_z(z) \;\Rightarrow\; E_z = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Psi''_z(z)}{\Psi_x(z)} + \frac{1}{2}c\,z^2$$

Da le definission sì dzora a ven che E_x a peul mach dipende da la variàbil x , Ma i l'oma chel'energìa total E a l'é na costant, e che ant l'espression $E = E_x + E_y + E_z$, mach ël termo E_x a podria dipende da x , e donca a venta che E_x a sia costant. Sòn a val ëdcò për E_y e E_z .

Sì dzoea i l'oma scrivù le definission dle component dl'energìa traverd le tre equassion de Schrödinger unidimensionaj scrite për le tre dimension. Parèj com i l'oma fàit për la scàtola tridimensional, ëdcò ambelessì i l'oma separà le variàbij.

A sta mira nòstr problema as arduv a arzòlve tre ossilator unidimensionaj, coma l'ossilator ch'i lìoma vist prima. Sensa arpete lòn ch0i l'oma già dit, i l'avroma donca tre nùmer quàntich n_x , n_y , n_z . un për ògni variòbil, che a son nùmer antrégh che a van da zero anans, tre série ëd polinòmi ëd Hermite H_{nx} , H_{ny} , H_{nz} , e donca tre série d'autofonsion Ψ_{nx} , Ψ_{ny} , Ψ_{nz} , e donca tre serie d'autovalor E_{nx} , E_{ny} , E_{nz} , relativ a le corispondente autofonsion.

Lòn ch'a l'é pì d'anteresse an nòstr but a son ij livéj possìbij dl'energìa. Arcordand le posission ch'i l'ona fàit , iij livéj ch'i calcoloma an manera separà a son, an fonsion dël nùmer quàntich n për le tre diression:

$$E_{n_x} = \frac{2n_x + 1}{2}\hbar\omega \quad \text{con} \quad n_x = 0,1,2,3,\cdots$$
$$E_{n_y} = \frac{2n_y + 1}{2}\hbar\omega \quad \text{con} \quad n_y = 0,1,2,3,\cdots$$
$$E_{n_z} = \frac{2n_z + 1}{2}\hbar\omega \quad \text{con} \quad n_z = 0,1,2,3,\cdots$$

Ij livéj possìbij dl'energìa total E dël sistema a ven-o da na qualonque combinassion dij nùmer quàntich antrégh n_x , n_y , n_z . Ij livéj possìbij a saran donca dàit da:

$$E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{2n_x + 2n_y + 2n_z + 3}{2}\hbar\omega$$

Sempe tnisend cont dle sostitussion ch0i l'ona fàit ant ël cas unidiressional, i podoma scive j9autofonsion relative a le tre diression cona :

$$\Psi_{n_x}(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2^{n_x} n_x! \cdot \sqrt[4]{\pi}}} H_{n_x}(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad \text{andova} \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x = \frac{\sqrt[4]{mk}}{\sqrt{\hbar}}x$$
$$\Psi_{n_y}(\psi) = \frac{1}{\sqrt{2^{n_y} n_y! \cdot \sqrt[4]{\pi}}} H_{n_y}(\psi) e^{-\frac{\psi^2}{2}} \quad \text{andova} \quad \psi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}y = \frac{\sqrt[4]{mk}}{\sqrt{\hbar}}y$$
$$\Psi_{n_z}(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2^{n_z} n_z! \cdot \sqrt[4]{\pi}}} H_{n_z}(\zeta) e^{-\frac{\zeta^2}{2}} \quad \text{andova} \quad \zeta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}z = \frac{\sqrt[4]{mk}}{\sqrt{\hbar}}z$$

J'autostat possìbij dël sistema a ven-o, coma për ij livéj dl'energìa, da na qualonque combinassion dij nùmer quàntich antrégh n_x , n_y , n_z , second la régola vista:

$$\Psi_{n_x n_y n_z} = \Psi_{n_x} \cdot \Psi_{n_y} \cdot \Psi_{n_z}$$

Autovalor

I l'oma vist che qualonque trien-a ëd nùmer antrégh nrn negativ a dà orìgin a n'ùnica autofonsion dl'energìa dël sistema, e a un corispondent autovalor dl'energìa total.

An figura 14 i arportoma lë spétr dij valor possìbij për l'energìa total $E_{n_x n_y n_z}$ (an sl' ass vertical) e da fianch a ògni valor, an orisontal i arportoma le combinassion dij nùmer quàntich che a produvo col valor. An pràtica ògni trien-a n_x , n_y , n_z , a produv na sola autofonsion $\Psi_{n_x n_y n_z}$, ma a-i son d'autofonsion diferente che a l'han l'istéss autovalor.

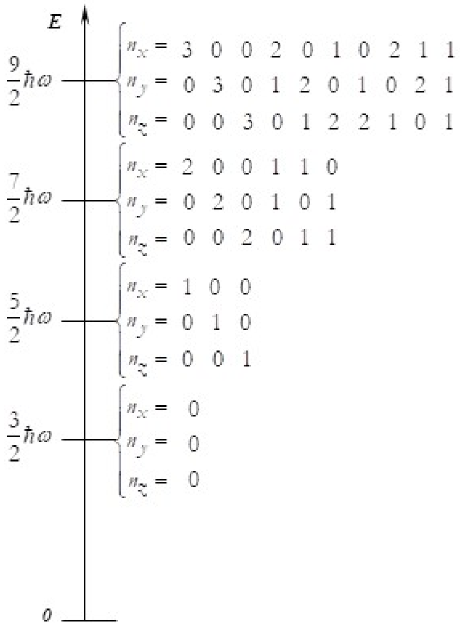

Figura 14 - Autovalor dl'ossilator tridimensiona

As nòta che ij livéj possìbij dl'energìa a son ij nùltipl dìspari dla quantitù $\frac{1}{2}\hbar\omega$ e che donca la distansa fra ij livéj a val l $\hbar\omega = h\nu$. che a l'é na quantità tant cita da esse apressià mach a livçl microscòpich.

I notoma 'dcò che l'ossilator a l'ha n'energìa ëd "pont zero", la pì bassa possìbil che a l'é nen zero, ma a val $E_{000} = \frac{3}{2}\hbar\omega$. Sto fàit a peul avèj na giustificassion ant ël prinsìpi d'indeterminassion ëd Heisemberg. Se l'energìa total a fussa zero, a sarìa a zero l'energìa potensial , e donca la posission a sarìa cola d'echilìbri,bin determinà. Ëdcò l'energìa cinética a sarìa a zero e donca a sarìa bin determinà a zero ëdcò ël moment linear. Sòn a sarìa contra l prins'po d'indeterminassion.

Autofonsion

Ant ël cas unidiressional as podìa arpresenté la fonsion d'onda, com i l'oma fàit, su un pian cartesian con l'assissa che a dasìa la distansa dal pont d'echilìbri teòrich e, an sj'ordinà, ël valor dla fonsion corispondent opura, 'ncor méj. ël quadrà ëd sò valor assolut. An tre dimension n'arpresentassiom gràfica a dventa un probòema. I provoma, macassìa, a dé n'arpresentassion intuitiva compagnà da na descrission

An figura 15 i arportoma le fonsion $|\Psi_{000}|^2$ e $|\Psi_{100}|^2$ coma esempi d'arpresentassion. Për la prima fonsion i l'oma, amtorna a l'orìgin, che ambelessì a l'é la posission d'echilìbri nominal, na nìvola grisa andova pì ël gris a l'é sombr e pì àuta a l'é la probabilità ëd trové la partìcola.-A parte dal senter dla nivola, andova ël gris a l'é pì scur. motobin ampressa con la distansa dal senter la probabilità a dventa trascuràbil.

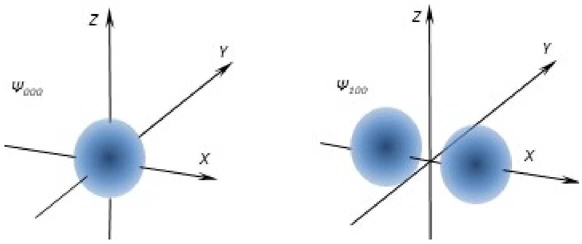

Figura 15 - Autostat $|\Psi_{000}|^2$ *e* $|\Psi_{100}|^2$

La nivola a l'ha simetrìa sféricae ër rivé a valor trascuràbij ëd probabilità ël ragg ëd costa sfera a peul esse valutà ant l'órdin ed grandëssa ëd $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ --

Ant la sconda part dla figura, andova la partìcola as treuva al prim livél ecità, la nìvola as divid an doe nìvole davzin-e, che a l'han pì nen la forma sférica precisa, con ant l'orìgin un pont andova la probabilità ëd trové la partìcola a l'é zero. Se i pensoma a na partìcola che a ossila antorna a l'orìgin, a ven lògich pensé la part+cola midema a peussa esse trovà con l'istessa probabilità da na part ò da l'àutra, ma a ven dif'cil pensé che a peussa mai esse trovà amt l'orìgincoma se a odèissa passé da na part a l'àutra sensa traversé l'orìgin..

A venta però pensé che l'equassion dë Schrödinger che i l'oma dovrà a càmbia nen ant ël temp përchè a dipemd nen dal temp midem e a serv a studié ij livej d'enersìa total poissìbij, e la distribussion ant le spassi dla probabilità ëd trové la part'cola. Sòn a l'é amportant për lòn ch'i vëddroma.

Tormamd a nòstre autofonsion,, i notoma che j'àutre doe fonsion dël prim livél ecità Ψ_{010} e Ψ_{001} a son smijante a la Ψ_{100} con la diferensa che le doe nìvole ëd probabilità a son alineà an sl'ass y e ant l'órdin, an dl'ass z.

Degenerassion

Mach ël livél zero dl+oddilator (minima energìa possìbil) a lìé caraterisà da un dol autortat che a l'ha l'energìa mìnima, Tuti j'ùutri l0v^j d'energìa < zon comun a vàire autofonsion, e pì ël livél d'energìa a l'é àut e pì a son j'autofonsion ch'a lo produvo. I livéj eciià dl'ossilstor a son domca tuti degenerà.

J'autofobsion d'un livél a l'han fra 'd lor na diferemya distribussion ant lë spassi dle n'vole ëd probabilità ëd trové la partìcola, an particola për ij livéj pì àut, andova le combimassion a son tante. Sòn a l'ha soa amportansa an particolar për le anliure molecolar e via fòrt, coma i l'avroma manera 'd vëdde.

Oltra a sòn, i podoma consideré che qualonque combinassion linear ëd doe autofonsion che a l'àbio l'istéss autovalor a l'é 'ncora n'autofonsion con l'istéss autovalor. I podoma. pr'esempi, consideré le doe autofonaion dl'ossilator armònich Ψ_{100} e Ψ_{010} con j'autovalor $E_{100} = E_{010} = \frac{3}{2}\omega\hbar$ e i disoma ch4 le doe fonsion $\frac{\Psi_{100} + \Psi_{010}}{\sqrt{2}}$ e $\frac{\Psi_{100} - \Psi_{010}}{\sqrt{2}}$ a son doe autofonsion, sempe con l'istéss autovalor, che a peulo sostituì le prime doe.

Avend veuja ëd fé un pòch ëd cont, sòn a peul esse verificà, e as peul vëdde che l'arpresentassion dle fonsion a resta l'istessa, giusta virà ëd 45° Giusta l'istéssa distribussion vista da n'àurta mira. I vëddroma peui d'àutri particolar d'anterésse.

Cenn an sl'ossilator anarmònich

L'ossilator ch'i l'oma vist a peul esse n'aprossimassion dle vibrassion molecolar cand coste a son cite. Un cont pì precia a consìdera un potensial, ciamà "***potensial ëd Morse***", che a përmet solussion matemàtiche precise e a l'ç n'aprossimassion motobin pì bon-a. An costa manera, però, la vibrassion a l'é pì nenb armònica përchè a val pì nen la lèj ëd Hooke. I arpresentoma sto potensial an figura 16-

I podoma arferisse. giusta për avèj sotman na situassion concréta, a na molécola bi-atòmica e a la vibrassion dij doi atomo arlongh la diression che a colega ij doi àtomo midem. I dovroma coma variòbil la distànsa r dij doi àtomo, e i disoma r_e la distansa nominal d'echilibri. A distanse p+ cite la fòrsa a l'é d'arbyt e a distanse magior la fòrsa a l'é d'atrassion. L'espression dël potensial a l'é :

$$V(r) = D_e\left[1 - e^{-a(r - r_e)}\right]^2$$

andova D_e a l'é l'energìa ëd dissociassion dla molécola, a a l'é na costant che a dipend da la natura fisica dla molécola midema, mentre re a l?é la posission d'echilìbri nominal dla nolécola, mentre D0 a l'é el sàut d'energìa fra l'energìa al pont zero e l'energìa ëd dissociassion.

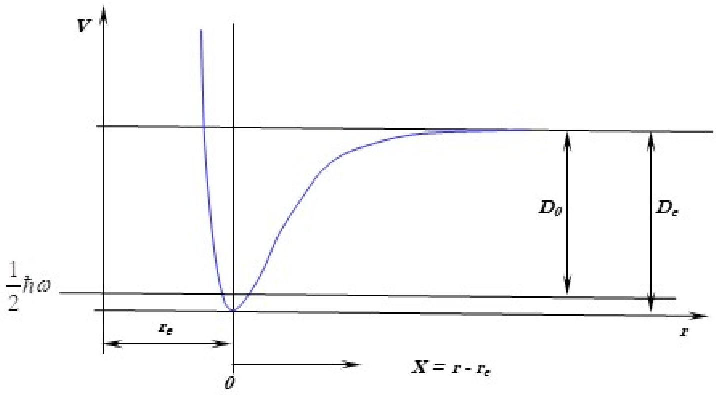

Figura 16 - Potensial ëd Morse.

Arzolvend l'equassion dë Schrödinger indipendenta dal temp as oten-o ij livéj d'energèa consentì, ëdcò lor dipendent sa un nùmer quàntich n. Sensa fé tut ël procediment, për costi livéj i otnoma:

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega_e - \frac{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega\right]^2}{4D_e}$$

I stpma nen, ambelessì, a analisé stiarzultà, ma i disoma giusta che man man che ij livéj a chërsola distansa fra ij livéj as arduv. J'autofonsion a son pì nen simétriche,

I andoma nen pì ant l'ancreus e i tornroma su st'argoment se e cand a sarà necessari.

Moment angolar an general

An Mecànica Clàssica sto moment angolar a l'é definì da l'espression $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ andova i l'oma dovrà ël sìbbol "$\times$" për indiché ël prodòt vetorial. Le component dël moment angolar a son:

$$l_x = y\,p_z - z\,p_y \quad ; \quad l_y = z\,p_x - x\,p_z \quad ; \quad l_z = x\,p_y - y\,p_x$$

An Mecànica Quantìstica l'operator dël moment angolar as arcava da la definission sì dzora e a pija la forma : $\hat{L} = \vec{r} \times \left(-i\hbar\vec{\nabla}\right)$, Butand l'operator an component i l'oma

$$\hat{L}_x = y\,p_z - z\,p_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$
$$\hat{L}_y = z\,p_x - x\,p_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$
$$\hat{L}_z = x\,p_y - y\,p_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Relassion ëd comutassion e operator ëd montà e calà

L'operator moment angolar a l'é n'operator Hermitian, e i podoma trovè an manera fàcil che soe component a còmuto nen. An efét, com as peul vëddd fàcil. i l'oma :

$$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]=i\hbar\hat{L}_z\ ;\quad \left[\hat{L}_y,\hat{L}_z\right]=i\hbar\hat{L}_x\ ;\quad \left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\right]=i\hbar\hat{L}_y$$

Për dimostré coste ugualiabse as esprimo j'operator dle component del moment angolar an termo dle component dle coordina dla posission e dël moment linear, tnisend cont che 'dcò coste comèonent a son operator (pr'esempi $\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]=\left[\hat{y}\,\hat{p}_z-\hat{z}\,\hat{p}_y\,,\hat{z}\,\hat{p}_x-\hat{x}\,\hat{p}_z\right]$), as càlcola ël comutayor e, aplicand definission e proprietà dij comutator midem, dòp na série ëd passagi pitòst longh, as riva a la semppia espression

$$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]=\hat{y}\left[\hat{p}_z,\hat{z}\right]\hat{p}_x+\hat{x}\left[\hat{z},\hat{p}_z\right]\hat{p}_y=i\hbar\left(\hat{x}\,\hat{p}_y-\hat{y}\,\hat{p}_x\right)=i\hbar\hat{L}_z$$

Da le régole ëd comutassion sì dzora a ven che a esist l'operator, motobin amportant :

$$\hat{L}^2=\left(\hat{r}\times\hat{p}\right)^2=\left(\hat{r}\times\hat{p}\right)_x^2+\left(\hat{r}\times\hat{p}\right)_y^2+\left(\hat{r}\times\hat{p}\right)_z^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+L_z^2$$

che a còmuta con tute le componrnt $\hat{L}_i$, an manera che i l'oma $\left[\hat{L}^2,\hat{L}_i\right]=\left[\hat{L}_i,\hat{L}^2\right]=0$. për $i=x,y,z$.
Costa proprietà as peul verifiché giusta fasend ij cont, e aplicand le proprietà viste. Pr'esempi i podoma calcolé :

$$\begin{aligned}&\left[L_z,L^2\right]=\left[L_z,L_x^2+L_y^2+L_z^2\right]=\\&=\left[L_z,L_x^2\right]+\left[L_z,L_y^2\right]+\left[L_z,L_z^2\right]=\\&=L_x\left[L_z,L_x\right]+\left[L_z,L_x\right]L_x+L_y\left[L_z,L_y\right]+\left[L_z,Ly\right]L_y=\\&=i\hbar L_xL_y+i\hbar L_yL_x-\hbar L_xL_y-i\hbar L_yL_x=0\end{aligned}$$

e a l'istessa manera i l'oma $\left[\hat{L}^2,\hat{L}_x\right]=\left[\hat{L}_x,\hat{L}^2\right]=0\quad;\quad\left[\hat{L}^2,\hat{L}_y\right]=\left[\hat{L}_y,\hat{L}^2\right]=0$

An base a lòn ch'i l'oma vist ant la prima part, sòn a veul dì che ognidun-a dle cobie d'operator $\left\{\hat{L}^2,\hat{L}_x\right\}$; $\left\{\hat{L}^2,\hat{L}_y\right\}$; $\left\{\hat{L}^2,\hat{L}_z\right\}$ a forma un sistema complét d'osservàbij compatìbij e donca a l'han na base comun-a d'autofonsion.

Për convension as pija coma base djë stat dël moment angolar d'un sistema, la base comun-a dj'autostat dla cobia $\left\{\hat{L}^2,\hat{L}_z\right\}$. I suponoma donca che ël générich autostat che i disomna ψ_{ab} a sia autostat ëd L^2 con autovalor a, e a l'istéss temp a sia autostat ëd L_z con autovalor b. A-i son donca j'equassion a j'autovalot :

$$L^2\psi_{ab}=a\psi_{ab}\quad;\quad L_z\psi_{ab}=b\psi_{ab}$$

e sì i vardoma ëd trové coste autofonsion e ij relativ autovalor.

Operator ëd montà e calà

A sta mira a conven antroduve j'operator ëd ***montà*** e ed ***calà***, che a ven-o definì coma :

$$\hat{L}_+\equiv\hat{L}_x+i\hat{L}_y\quad;\quad\hat{L}_-\equiv\hat{L}_x-i\hat{L}_y$$

andova ël + as arferiss a l'operator ëd montà e ël – as arferiss a col ëd calà.

Sti doi operator a son l'un l'hermitian coniugà ëd l'àutr, vis a dì che : $\hat{L}_+^\dagger=\hat{L}_-$; $\hat{L}_-^\dagger=\hat{L}_+$ e a sodisfo a le régole ëd comutassion:

$$\left[\hat{L}_+,\hat{L}_-\right]=2\hbar\hat{L}_z\quad;\quad\left[\hat{L}_\pm,\hat{L}_z\right]=-\pm\hbar\hat{L}_\pm\quad:\quad\left[\hat{L}^2,\hat{L}_\pm\right]=0$$

Ël nòm d'operator ëd montà e operator ëd calà a ven da l'efét che costi operator a fan cand a son aplicà a n'autostat $\Psi_{a,b}$. An efét, a parte da l'equassion a j'autovalor $L_z \psi_{ab} = b\psi_{ab}$ i podoma calcolé

$$\hat{L}_z\left(\hat{L}_\pm \Psi_{a,b}\right) = \left(\hat{L}_z \hat{L}_\pm\right)\Psi_{a,b} = \left\{\left[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm\right] + \hat{L}_\pm \hat{L}_z\right\}\Psi_{a,b} =$$
$$= \left\{\pm\hbar \hat{L}_\pm + \hat{L}_\pm \hat{L}_z\right\}\Psi_{a,b} = \pm\hbar \hat{L}_\pm \Psi_{a,b} + \hat{L}_\pm \hat{L}_z \Psi_{a,b} = \pm\hbar \hat{L}_\pm \Psi_{a,b} + \hat{L}_\pm b \Psi_{a,b} =$$
$$= (\pm\hbar + b)\left(\hat{L}_\pm \Psi_{a,b}\right)$$

e donca l'equassion a l'é dbentà $L_z\left(\hat{L}_\pm \Psi_{a,b}\right) = (\pm\hbar + b)\left(\hat{L}_\pm \Psi_{a,b}\right)$

Donca se as àplica l'operator $\hat{L}_+$ opura l'operator $\hat{L}_-$ a n'autostat $\Psi_{a,b}$ dl'operator $\hat{L}_z$, as oten n'àutra autofonsion dl'operator $\hat{L}_z$ con autovalor aumentà opura diminuì dël valor $\hbar$. An pràtica sti operator a fan monté opura calé d'un pass ant la scala dj'autovalor. ëd $\hat{L}_z$.

Se anvece i considerona $\hat{L}^2$ al pòst ëd $\hat{L}_z$, antlora, aplicand l'operator $\hat{L}_+$ opura l'operator $\hat{L}_-$ a l'equassion $\hat{L}^2 \Psi_{ab} = a\Psi_{ab}$ i otnoma:

$$\hat{L}^2\left(\hat{L}_\pm \Psi_{ab}\right) = \left(\hat{L}^2 \hat{L}_\pm\right)\Psi_{ab}$$

ma dal moment che $\left[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm\right] = 0$. antlora $\left(\hat{L}^2 \hat{L}_\pm\right) = \left(\hat{L}_\pm \hat{L}^2\right)$ e donca

$$\hat{L}^2\left(\hat{L}_\pm \Psi_{ab}\right) = \left(\hat{L}^2 \hat{L}_\pm\right)\Psi_{ab} = \left(\hat{L}_\pm \hat{L}^2\right)\Psi_{ab} = \hat{L}_\pm a \Psi_{ab} =$$
$$= a\left(\hat{L}_\pm \Psi_{ab}\right)$$

e donca l'autofonsion $\hat{L}_\pm \Psi_{ab}$ a continua a esse autostat ëd $\hat{L}^2$, con autovalor a.

Autovalor e autofonsion dël moment angolar

I l'oma donca vist che se i aplicoma n vire l'operator $\hat{L}_+$ opura l'operator $\hat{L}_-$ a n'autostat $\Psi_{a,b}$ dl'operator $\hat{L}_z$ i otmoma n'àutra autofonsion ëd $\hat{L}_z$ con autovalor aumentà opura diminuì ëd $n\hbar$. Sto procediment, però , a peul nen esse aplicà a l'anfinì përchè, për ògni dàit autovalor a ed $\hat{L}^2$, a-i é un lìmit superior e un lìmit inferior për l'autovalor b ëd $\hat{L}_z$. Sòn a ven dal fàit che l'operator $\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$ a l'é definì coma positiv e donca se i aplicoma sto operator a nòstr autostat i otnoma :

$$\left(\hat{L}^2 - \hat{L}_z \hat{L}_z\right)\Psi_{a,b} = a\Psi_{a,b} - b\hat{L}_z \Psi_{a,b} = a\Psi_{a,b} - b^2 \Psi_{a,b}$$

e se i foma l prodòt intern ëd $\Psi_{a,b}$ për st'arzultà i l'oma:

$$\Psi_{a,b} \cdot \left(a\Psi_{a,b} - b^2 \Psi_{a,b}\right) = a\left|\Psi_{a,b}\right|^2 - b^2\left|\Psi_{a,b}\right|^2 = a - b^2 \geq 0$$

e sòn përchè i suponoma j'autoatat normalisà, e donca $\left|\Psi_{a,b}\right|^2 = 1$. Sòn a dis che a venta che a.i sia un valor màssim ëd b, che i ciamoma $\bar{b}$ tal che a-i sio pì nen autofonsion superior a $\Psi_{a,\bar{b}}$ e relativ autovalor, e donca a venta che $\hat{L}_+ \Psi_{a,\bar{b}} = 0$, con l'autostat $\Psi_{a,\bar{b}}$ nen nul.

Da sòn a ven che a val ëdcò l'espression $J_- J_+ \Psi_{a,\overline{b}} = 0$, ma i notoma che:

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = \left(\hat{L}_x - i\hat{L}_y\right)\left(\hat{L}_x + i\hat{L}_y\right) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i\left(\hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_y \hat{L}_x\right) = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z$$

e donca i l'oma

$$\left(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z\right)\Psi_{a,\overline{b}} = \left(a - \overline{b}^2 - \hbar \overline{b}\right)\Psi_{a,\overline{b}} = 0 \quad \text{donca} \quad a - \overline{b}^2 - \hbar \overline{b} = 0 \quad \text{dàit che} \quad \Psi_{a,\overline{b}} \neq 0$$

A l'istessa manera a venta che a-i sia un valor mìnim ëd b , che i ciamoma $\underline{b}$, tal che $\hat{L}_- \Psi_{a,\underline{b}} = 0$, con l'autostat $\Psi_{a,\underline{b}}$ nen nul. Da sòn a ven che a val ëdcò l'espression $\hat{L}_+ \hat{L}_- \Psi_{a,\underline{b}} = 0$, ma i notoma che:

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- = \left(\hat{L}_x + i\hat{L}_y\right)\left(\hat{L}_x - i\hat{L}_y\right) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i\left(\hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_y\right) = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z$$

e donca i l'oma

$$\left(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z\right)\Psi_{a,\underline{b}} = \left(a - \underline{b}^2 + \hbar \underline{b}\right)\Psi_{a,\underline{b}} = 0 \quad \text{donca} \quad a - \underline{b}^2 + \hbar \underline{b} = 0 \quad \text{dàit che} \quad \Psi_{a,\underline{b}} \neq 0$$

Autovalor

Dal confront dj'arzultà ch'i l'oma trovà an sij lìmit ëd b as arcava che $\overline{b} = -\underline{b}$ con b positiv. Donca i l'oma che ;

$$-\overline{b} \leq b \leq \overline{b}$$

Da tut sòn a ven che a venta podèj rivé a l'autoatat $\Psi_{a,\overline{b}}$ partend da l'autostat $\Psi_{a,\underline{b}}$ e aplicand, un nùmer finì n ëd vire, l'operator $\hat{L}_+$, Donca a venta ch'a sia $\overline{b} = \underline{b} + n\hbar$, andova n a l'é un nùmer antrégh. Da sì as arcava che

$$\overline{b} = \frac{n\hbar}{2}$$

A sta mira i definima un j tal che $j \equiv \frac{\overline{b}}{\hbar}$, e antlora $j = \frac{n}{2}$ a l'é un nùmer antrégh, opura un nùmer semi-anttrégh, e ël màssim autovalor ëd $\hat{L}_z$ a val $j\hbar$.

Da l'equassion $a - \overline{b}^2 - \hbar\overline{b} = 0$ ch'i l'oma trovà prima, i arcavoma che :

$$a = j^2\hbar^2 + j\hbar^2 = \hbar^2 j\left(j+1\right)$$

I definima 'ncora m tal ch'a sia $b = m\hbar$. Antlora i l'oma che se j a l'ç un nùmer antrégh, tuti ij valor che a peul avèj m a son antrégh, mentre se j a l'é semi-antrégh antlora ëdcò m a l'ha valor semi-antrégh. I l'oma che për un dàit j, ij valor che m a peul avèj a son da $-j$ a j a sàut ëd 1 , vis-a-dì ;

$$m = -j\,, -j+1\,, -j+2\,, \cdots, j-1\,, j$$

e sòn a pòrta a avèj $2j+1$ autovalor.

Adéss i cambioma notassion për j'autofonsion ëd $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ e i passoma da $\Psi_{a,b}$ al sìmbol $\Psi_{j,m}$. Donca a la fin i l'om, për j'equassion a j'autovalor :

$$\hat{L}^2 \Psi_{j,m} = \hbar^2 j\left(j+1\right)\Psi_{j,m} \quad ; \quad \hat{L}_z \Psi_{j,m} = \hbar m \Psi_{j,m}$$

con j che a peul pijé ij valor $j = 0\,, \frac{1}{2}\,, 1\,, \frac{3}{2}\,, 2\,, \cdots$ mentre m a peul andé da $-j$ a j a sàut ëd 1 ,

Autofonsion

I androma pì ant l'ancreus për coste autofonsion parland ëd moment angolar orbital., mentre ambelessì i vardoma giusta quaicòs an general.

J'autofonsion $\Psi_{j,m}$ a son j'autostat ëd doi operator hermitian $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$, donca a son ortogonaj fra 'd lor. I podoma 'dcò supon-e che a sio normalisà. I podoma donca scrive che :

$$\psi_{j,m} \cdot \psi_{j',m'} = \delta_{j,j'}\ \delta_{m,m'}$$

Dal moment che se i aplicoma l'operator $\hat{L}_+$ a l'autofonsion $\Psi_{j,m}$ i otnoma nìàutra autofonsion ëd $\hat{L}_z$ con autovalor $m + 1$, antlora a venta che a sia :

$$\hat{L}_+ \Psi_{j,m} = c^+_{j,m} \Psi_{j,m+1}$$

Për trové $c^+_{j,m}$ i notoma che :

$$\left|c_{j,m}\right|^2 = \frac{\left(\hat{L}_+ \Psi_{j,m}\right)\cdot\left(\hat{L}_+ \Psi_{j,m}\right)}{\Psi_{j,m+1}\cdot\Psi_{j,m+1}} = \left(\hat{L}_+ \Psi_{j,m}\right)\cdot\left(\hat{L}_+ \Psi_{j,m}\right) = \Psi_{j,m}\cdot\hat{L}_-\,\hat{L}_+\,\Psi_{j,m} =$$
$$= \Psi_{j,m}\cdot\left(\hat{L}_x - i\,L_y\right)\left(\hat{L}_x + i\,\hat{L}_y\right)\Psi_{j,m} = \Psi_{j,m}\cdot\left(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\,\hat{L}_z\right)\Psi_{j,m} =$$

ma i l'oma vist che $\hat{L}^2\,\Psi_{j,m} = \hbar^2\, j\left(j+1\right)\Psi_{j,m}$; $\hat{L}_z\,\Psi_{j,m} = \hbar\, m\,\Psi_{j,m}$ mentre $\Psi_{j,m}\cdot\Psi_{j,m} = 1$ e donca:

$$\left|c_{j,m}\right|^2 = \hbar^2\, j\left(j+1\right) - \hbar^2\, m^2 - \hbar^2\, m = \hbar^2\left[j\left(j+1\right) - m^2 - m\right] = \hbar^2\left(j-m\right)\left(j+m+1\right)$$

e sòn an dis che $c^+_{j,m}$ a peul esse determinà, a meno d'un fator ëd fase arbitraei, e i l'oma

$$c^+_{j,m} = \hbar\sqrt{\left(j-m\right)\left(j+m+1\right)}$$

e a l'istessa manera, partend da $\hat{L}_-\,\Psi_{j,m} = c^-_{j,m}\,\Psi_{j,m-1}$ as oten, an manera coruspondenta :

$$c^-_{j,m} = \hbar\sqrt{\left(j+m\right)\left(j-m+1\right)}$$

Moment angolar orbital

Parland dël moment orbital i dovroma le notassion che a ven.o dovrà an general ant la literatura sientìfica. Donca i arscrivoma j'equassion a j'autovalor sì dzora ciamand l lòn che prima i ciamavo j.

As pija l coma *nùmer quàntich dël moment angolar* e as dis che m a l'é ël *nùmer quantich magnétich*. I podoma scrive j'eqassion a j'autovalor, dovrand la notassion $\psi_{l,m}$:

$$L^2\,\Psi_{l,m} = \hbar^2\, l\left(l+1\right)\Psi_{l,m}$$
$$L_z\,\Psi_{l,m} = \hbar\, m\,\Psi_{l,m}$$

An coste equassion a son bin definì j'autovalor ëd $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$, e i l'oma vist che m e l a so doi nùmer quàntich taj che për ògni valor che a peul pijé l a-i son $2l + 1$ valor ëd m .

Donca j'autovalor ëd $\hat{L}^2$ a som degenerà $2l+1$ vire. Le còse a van coma se, dait un valor ëd l, ël moment total a sarà $\left|\vec{L}\right| = \left|\hbar\sqrt{l(l+1)}\right|$, mentre l'autovalor $m\hbar$ a l'é la projession L_z dë sto moment total, coma mostrà an figura 17.

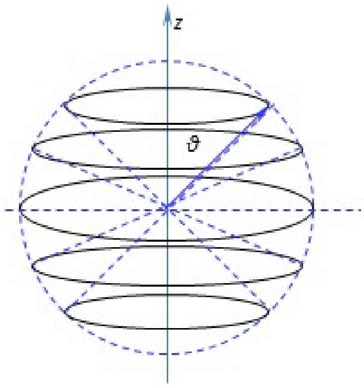

Figura 17 - Autovalor L_z

I l'oma na quantisassion spassial, andova a son possìbij mach ij valor ëd θ andova $\left|\vec{L}\right|\cos\theta = m\hbar$ e donca mach cand $\cos\theta = \dfrac{m}{\sqrt{l(l+1)}}$. . Con j'operator ëd montà e calà as passa da un m a l'àutr.

Autofonsion dël moment angolar

Për continué lë studi an sj' autofonsion a l'é pì convenient scrive j'operator L_z e L^2, ch'i l'oma vist prima an coordinà cartesian-e, dovrand le coordinà polar ësfériche e svilupé ij cont an costa manera. I partoma comensand a serché j'autofonsion ëd L_z

Equassion a j'autovalor ëd L_z

I l'oma vist che, an coordinà cartesian-e, la component L_z dël moment angolar a val :

$$L_z = x\,p_y - y\,p_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

e, com i l'oma vist, l'equassion a j'autovalor a l'é:

$$L_z\,\psi(x,y,z) = m\hbar\,\psi(x,y,z)$$

Com arferiment për nòstre coordinà sfériche i pijoma figura 18.

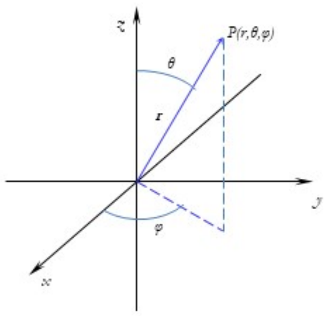

Figura 18 - Coordinà sfériche d'arferiment e donca i dovroma la trasformassion

$$\begin{cases} x = r\cos\phi\sin\theta \\ y = r\sin\phi\sin\theta \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

Se i foma coste sostitussion ant j'espression dl'operator L_z e, sensa arporté ij cont, i otnoma che an coordinà sfériche sto operator a l'é arpresentà da:

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

e l'equassion a j'autovalor a arzulta esse $-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi = \hbar m\psi$ che a l'ha coma solussion:

$$\psi = C(r,\theta)e^{im\varphi}$$

Ëdcò da sì as peul vëdde che m a venta ch'a sia un nùmer antregh, dal moment che ϕ a l'é l'àngol ëd rotassion antorna a l'ass z, e donca ψ a venta che a sia l' istéssa a ògni gir complet. Ma i l'avìo già conossù m da n'àutra mira, coma nùmer quàntich magnétich. Se i sostituima sta solussion ant l'equassion a j'autovalor i trovoma:

$$\begin{aligned} &-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}C(r,\theta)e^{im\varphi} = L_z C(r,\theta)e^{im\varphi} \\ &-im\hbar\left[iC(r,\theta)e^{im\varphi}\right] = L_z C(r,\theta)e^{im\varphi} \\ &m\hbar C(r,\theta)e^{im\varphi} = L_z C(r,\theta)e^{im\varphi} \quad \text{e da sì} \\ &L_z = m\hbar \quad \text{con } m \text{ antrégh} \end{aligned}$$

Equassion a j'autovalor ëd L^2

Sempe dovrand le coordinà sfériche, i podoma arscrive L^2 e, sensa arporté ij cont, i otnoma che an coordinà sfériche sto operator a l'é arpresentà da:

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

e ancora i podoma scrive an costa forma j'operator ëd montà e calà coma:

$$L_\pm = i\hbar e^{\pm i\varphi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

Ant j'equassion a j'autovalor ch'i l'oma vist, j'operator diferensiaj a anterésso nen la coordinà r, che a sarà present ant l'autofonsion $\psi(r, \phi, \theta)$ coma fonsion moltiplicativa arbitraria : $\psi_{l,m}(r,\phi,\theta) = R(r)Y_m^l(\theta,\phi)$

Se i arscrivoma l'equassion aj'autovalor për L_z dovrand costa fonsion i l'oma

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_m^l(\theta,\varphi) = \hbar m Y_m^l(\theta,\varphi)$$

dont la solussion a l'é $Y_m^l(\theta,\varphi) = e^{im\varphi}\Theta(\theta)$.

Sòn an mostra che 'dcò la fonsion $Y_m^l(\theta,\varphi)$ a l'é ël prodòt ëd doe fonsion moltiplicà fra 'd lor, e che i podoma ciam° coma $Y_m^l(\theta,\varphi)=\Theta_m^l(\theta)\Phi_m(\varphi)$

I l'oma vist che m a venta ch'a sia un nùmer antregh, e sì i vëddoma che a venta ch'a sia $Y_m^l(\theta,\varphi+2\pi)=Y_m^l(\theta,\varphi)$, përchè la fonsion a venta che a sia contìnia e a un sol valor, e donca a venta che a pija l'istéss valor aògni gir, cèsa garanyìa da m amtrégh, e sòn a dis che 'dcò l a venta che a sia antregh, e donca ij valor semi-antrégh a son nen consentì an sto cas (moment angolar orbital).

I scrivoma l'equassion a j'autovalor për L^2, savend, com i l'oma vist prima, che j'autovalor dël moment orbital a son conossù, e dovrand la solussion trovà sì dzora :

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right]e^{im\varphi}\,\Theta(\theta)=\hbar^2\,l(l+1)e^{im\varphi}\,\Theta(\theta)$$

Da costa equassion i podoma trovè la fonsion $\Theta(\theta)$, che a la fin dij cont, che sì i stoma nen a fé a arzulta esse $\Theta_m^l(\theta)=C\dfrac{1}{(\sin\theta)^m}\left(\dfrac{d}{d(\cos\theta)}\right)^{l-m}\left(1-\cos^2\theta\right)^l$, e da sì passé a l'autofonsion.

Armòniche sfériche

Coste autofonsion $Y_m^l(\theta,\phi)$ a son ciamà *armòniche sfériche*, che as treuvo 'dcò an d'àutri problema.

A-i é 'dcò n'àutra manera d'oten-e coste equassion, partend da l'armònica sférica con nùmer magnétich mìnim, vis-a-dì da la situassion andova $m=-l$. Donca $Y_m^l(\theta,\varphi)=\Theta_{-l}^l(\theta)e^{-il\varphi}$. I savoma che për costa autofonsion a deuvo valèj le relassion

$$L_z\,Y_{-l}^l=-\hbar\,l\,Y_{-l}^l\quad\rightarrow\quad -i\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{-l}^l=-l\,Y_{-l}^l$$

$$L_-\,Y_{-l}^l=0\quad\rightarrow\quad i\hbar\,e^{\pm i\varphi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)Y_{-l}^l=0\quad\rightarrow\quad\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{i}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)Y_{-l}^l=0$$

e da la sconda equassion as arcava che :

$$\tan\theta\frac{d\,\Theta(\theta)}{d\theta}=l\,\Theta(\theta)$$

Se i foma la posission $z=\sin\,\theta$, e donca $\dfrac{\partial}{\partial\theta}=\cos\theta\dfrac{\partial}{\partial z}$, l'espression sì dzora a dventa

$$\frac{z}{\cos\theta}\cos\theta\frac{d\,\Theta(z)}{dz}=l\,\Theta(\theta)\quad\rightarrow\quad\frac{d\,\Theta(z)}{dz}=\frac{l\,\Theta(z)}{z}\quad\rightarrow\quad\Theta(z)=C\,z^l\quad\text{e donca}\quad\Theta(\theta)=C(\sin\theta)^l$$

andova C a l'é na costant che a ven a taj për la normalisassion.

L'autofonsion relativa al mìnim nùmer quantich magnétich a arzulta donca:

$$Y_{-l}^l(\theta,\varphi)=C(\sin\theta)^l\,e^{-il\varphi}$$

La costant C a l'é determinà da le condission ëd normalisassion. A la fin dij cont, che 'dcò ambelessì i stoma nen a fé, i trovoma che costa armònica sférica a val:

$$Y_{-l}^l(\theta,\varphi)=\frac{1}{2^l\,l!}\sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}}(\sin\theta)^l\,e^{-il\varphi}$$

Për trové j'armòniche sfériche relative a d'àutri nùmer quàntich magnétich a basta apliché l'operator L_+ le vire ch'a basto. An general i l'avroma:

$$Y^l_{m+1}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}} L_+ Y^l_m(\theta,\varphi)$$

përchè i l'oma vist prima che $\widehat{L}_+ \Psi_{j,m} = c^+_{j,m} \Psi_{j,m+1}$ e che $c^+_{j,m} = \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)}$

I l'oma dit che la forma completa ëd coste fonsion e ij càlcoj për trovela a son bin complicà, ma an nòstr buta òié nen necessari svilupéje, na vira ch'i l'oma vist la manera ëd procede për trovéje. Na fòrmula general për coste armòniche sfériche, cand $m \geq 0$, a l'é dàita da :

$$Y^l_m(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l\, l!}\sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4(l+m)!}}\, e^{i m\varphi} \frac{1}{\sin^m\theta} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} (\sin\theta)^{2l}$$

mentre per ij valor negativ ëd m i l'oma che a val la relassion;

$$Y^l_{-m}(\theta,\varphi) = (-1)^m \left[Y^l_{-m}(\theta,\varphi)\right]^*$$

Ëd coste fonsion i n'arportoma, coma esempi, quaidun-a con nùmer quàntich bass.

$$Y^0_0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y^1_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \quad ; \quad Y^1_{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

$$Y^2_0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \quad ; \quad Y^2_{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi} \quad ; \quad Y^2_{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm i 2\varphi}$$

Coste fonsion a son oetogonaj fra 'd loe e a son normalisà. Coste condission a son arpresrntù da:

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi)0}^{2\pi}\left[Y^l_m(\theta,\varphi)\right]^* Y^\gamma_\mu(\theta,\varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \begin{cases} 1 & \text{se } l=\lambda \ \wedge \ m=\mu \\ 0 & \text{se } l\neq\lambda \ \vee \ m\neq\mu \end{cases}$$

Se i vardoma la prima ëd coste autofonsion, vis-a-dì Y^0_0, i notoma che costa a dipend nen da θ e a dipend nen da φ. Costa autofonsion a corispond a lë stat andova a-i é nen d'autut moment angolar rispçt a l'orìgim. Na partìcola na sto stat a peul avèj qualonque posission angolar rispét a l'orìgin con l'istessa probabilità,

Considerand, anvece, j'autovalor, na fondion Y^l_m a l'ha un moment angolar an diression z che a val $L_z = m\hbar$. Costa armònica sfériiiica a l'ga un moment angolar al quadrà dàit da $L^2 = l(l+1)\hbar^2$

I l'oma che $l \geq |m|$ e sòn përchè i l'oma che $L^2 = L^2_x + L^2_y + L^2_z$ e donca a venta che a sia $L^2 \geq L^2_z$. e se i butoma la còsa an termo d'autovalor, a venta che $l(l+1)\hbar^2 \geq m^2\hbar^2$, Dal moment che as trata ëd nùmer antrégh, sòn a l'é possìbil mach se $l \geq |m|$ e l'ugualiansa a val mach se $l = m = 0$.

Indeterminassion

I l'oma vist che se a-i é un moment angolarla component ant la diression sernùa coma z a l'é sempe minor dël moment total. Sòn a smija na contradission, dal moment che i podoma serne qualonque diression coma ass z, e i podoma serne pròpi la diression dël vetor dël moment total, A sta mira moment total e soa component z a dovrìo coincide, mentre j'arzultà ch'i l'oma trovà prima a diso che ël moment total a venta che a sia pì gròss dël moment arlongh la diression z.

La Mecànica Quantìstica an dis, an realità, che a esist nen un vetor dël moment angolar total, e donca che gnun ass a peul aliniésse a un vetor che a esist nen.

Ëd cò ambeless' a-i é un prinsìpi d'indeterminassion che a smija a col ed Heisemberg. Ambelelà i l'oma vist che posission e moment linear a odìo nen esse determinà con precision a l'istéss temp. ambelessì i l'oma, che se la component dël moment angolar ant na dòita diression, che sì i suponoma z, a l'é determinà e a l'ha un dàit valor, antlora a resto indeterminà le doe component x e y. I l'oma già vist che j'operator dle component a cònuto nen fra 'd lor.

Se a sarà necessari, e cand a lo sarà, i tornroma su sto sogét.

Potensial sentral - J'àtomo idrogenòid

I comensoma a consideré ël moviment ëd na partìcola ant un potensial a simetrìa semtral, për peui apliché lòn ch'as treuva a l'àtomp d'idrògenooisolà, che an natura a l'é l'aplicassion la pì direta.

Cand ël potensial sentral a dipend mach dal màdul dla distansa dal senter ëd simetrìa, antlora l'equassion dë Schrödinger për na partìcola sogera a sto potensial, a peul esse arzolvùa- Cost a l'é nòstr cas.

Potensial sentral

An sto cas i l'oma un potensial $V(r)$ con simetrìa sentral rispét a l'orìgin, e l'Haniltonian-a ëd na partìcola an moviment, sogeta a sto poremsial a sarà

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r)$$

andova $\vec{p}$ a l'é ël moment linear dla partìcola e μ a l'é soa "***massa ridòta***" che a sarìa da dovré an costa espressiom, se i pensoma a na partìcola ëd massa m e che ël potensial a sia generà da n'àutra partìcola, ant ël senter ëd simetrìa, ëd massa M.. An sto cas i l'avroma che $\mu = \frac{m\,M}{m+M}$-, A l'é fàcil noté che se $M >> m$ antlora $\mu \approx m$ e cost a l'é, an pràyiba, ël cas ch'a n'anteressa..

An efét, se i voroma dé n'ampostassion rigorosa dël problema coma sistema ëd doe patrìcole che a interagisso fra 'd lor, l'un-a an posission r_1 con massa m_1 e con moment linear p_1, e l'àutra an posission r_2 con massa m_2 e con moment linear p_2, travers un potensial $V\left(\left|r_1 - r_2\right|\right)$ i dovrìo scrive:

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V\left(\left|r_1 - r_2\right|\right)$$

A sta mira i podoma antroduve le neuve variàbij $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ e $\vec{p} = \frac{m_2\,p_1 - m_1\,p_2}{m_1 + m_2}$, che a son le variàbij dël moviment relativ, e 'dcò le meuve variàbij $\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$ e $\vec{P} = p_1 + p_2$ che a son le variàbij dël moviment dëk barissènter. Con coste posission i podoma scrive l'Hamiltonian-a coma adission dl'energìa cinética dël moviment dël barissenter, ëd cola dël moviment relativ, e dl'energìa potensial.

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad \text{andova} \quad M = m_1 + m_2 \quad \text{e} \quad \mu = \frac{m_1\,m_2}{m_1 + m_2}$$

Sta Hamiltonian-a a peul esse pensà coma l'Hamiltonian-a $H_R = \frac{\vec{P}^2}{2M}$ ëd na partìcola lìbera con la massa total M dël sistema, giontà a l'Hamiltonian-a $H_r = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r)$ ëd na partìcola con massa μ che as bogia ant un potensial sentral $V(r)$.

L'Hamiltonian.a a l'é donca dàita da doi termo andipendent, e donca la solussion dël problena a j'autovalor a sarà dàita dal prodòt dj'autofonsion $\Psi_{E_R}(R)$ dla Hamiltonian-a dël barissenter con j'autofonsion $\Psi_{E_r}(r)$ dla Hamiltonian-a dël moviment relativ.

L'equuassion dë Schrödinger indipendenta dal temp për l'Hmiltonian-a clàssica ëd partensa a l'é :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2+V(r)\right]\Psi(\vec{r})=E\Psi(\vec{r})$$

I comensoma a svilupé costa equassion, ma a sta mira a conven passé an coordinà polar ësfériche, com i l'oma fàit parland ëd moment angolar (i savoma da la Fìsica Clàssica che moviment ant un potensial sentral e moment angolar a son còse bim colegà, com i vëddroma). Se i vardoma lòn ch'a val l'operator ëd Laplace sì dzora cand a ven butà an coordinà polar ësfériche, second le trasformassion ch'i l'oma indicà amt ël capìtol dël moment angolar, i trovoma:

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

e se i confrontoma costa espressiom con cola ëd l'operator $\widehat{L}^2$ che, con i l'oma vist, a l'é :

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

a arzulta che $\vec{\nabla}^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\widehat{L}^2}{r^2\hbar^2}$ e l'operator hamiltonian a arzulta

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

che a peul esse vist coma adission ëd tre operator, butand : $\widehat{T}(r)=-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)$; $f(r)=\frac{1}{2\mu r^2}$

$$\widehat{H}=\widehat{T}(r)+f(r)\widehat{L}^2+V(r)$$

I podoma vëdde che $\left[\widehat{H},\widehat{L}^2\right]=0$ vis-a-dì $\left[\widehat{T}(r),\widehat{L}^2\right]+\left[f(r)\widehat{L}^2,\widehat{L}^2\right]+\left[V(r),\widehat{L}^2\right]=0$, e an efét i l'oma che $\left[\widehat{T}(r),\widehat{L}^2\right]=0$ përchè ij doi operator a dipemdo da variàbij diferente, e për l'istessa rason i l'oma $\left[V(r),\widehat{L}^2\right]=0$. Peui i l'oma : $\left[f(r)\widehat{L}^2,\widehat{L}^2\right]=\left[f(r),\widehat{L}^2\right]\widehat{L}^2+f(r)\left[\widehat{L}^2,\widehat{L}^2\right]=0$ e sòn përchè ij doi comutator dlë scond member a valo tuti doi zero, ël prim përchè ij doi operator a dipendo da variàbij diferente, lë scond përchè ògni operator a còmuta con chièl midem.

Se adéss i pensoma a l'operator $\widehat{L}_z$, i l'oma già vist che st'operator a còmuta con $\widehat{L}^2$, , e a l'istéssa manera ëd prima i podoma dinostré che a val ëdcò $\left[\widehat{H},\widehat{L}_z\right]=0$,

An conclusion i l'oma vist che j'operator $\widehat{H},\widehat{L}^2,\widehat{L}_z$ a còmuto fra 'd lor e donca a l'han autofonsion an comun.

J'autofonsion ëd $\widehat{L}^2$ e $\widehat{L}_z$, che a dipendo nen da la variàbil r, a son j'armòniche sfériche Y_m^l ch'i l'oma vist ant ël capìtol prima. Antlora a arzulta che ògni fonsion dël tipo $\Psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_m^l(\theta,\varphi)$ a l'é 'ncora n'autofonsion dël sistema.

I l'oma donca tre equassion a jìautovalor chr i podoma scrive, un-a për ognidun dj'operator ch'i l'oma vist adéss, che a son :

$$\hat{H}\Psi(r,\theta,\varphi)=E\Psi(r,\theta,\varphi) \quad ; \quad \hat{L}^2\Psi(r,\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2\Psi(r,\theta,\varphi) \quad ; \quad \hat{L}_z\Psi(r,\theta,\varphi)=m\hbar\Psi(r,\theta,\varphi)$$

I butoma la fonsion d'onda $\Psi(r,\theta,\varphi)$ ant l'equassion dë Schrödinger e peui i dividoma ij doi member oër la fomsion $\Psi(r,\theta,\varphi)$ midema e i trovoma:

$$\frac{1}{R(r)Y_m^l(\theta,\varphi)}\left[\hat{T}(r)+\frac{1}{2\mu r^2}\hat{L}^2+V(r)\right]R(r)Y_m^l(\theta,\varphi)=E$$
$$\frac{\hat{T}(r)R(r)}{R(r)}+\frac{1}{2\mu r^2}l(l+1)\hbar^2+V(r)=E$$

Da costa espressioni arcavoma l'operator hamiltonian che i podoma apliché a la fonsion R(r) e oten-e l'equassion a j'autovalor dl'energìa ;

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)\right]+\left[\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}l(l+1)+V(r)\right]\right\}R_l(r)=E\,R_l(r)$$

Donca l'operator hamiltonian (an parentesi grafe) a dipend dal nùmer quàmtich l, e as peul supon-e che anche j'autofomsion $R_l(r)$ a dipendran da l (për sòn i l'oma giontà l'indes l). Ma sto operator a dipend nen da m e donca përògni autovalor E a-i saran $2l+1$ autofonsion andipendente, tante quanti a son ij valor che, për un dàit l, a peul pijé m, autovalor ëd $\hat{L}_z$. Donca ògni autovalor a l'é $2l+1$ vire degenerà.

I consideroma adess na "***fonsion d'onda ridòta***" $y_l(r)$, definìa da l'espression: $R_l(r)=\dfrac{y_l(r)}{r}$ e nòstra equassion sì dzora sostituend, dividend për r e portand E a lë scond member, a dventa :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}+V(r)-E\right]y_l(r)=0$$

Se 'l potensial V(r) a l'é finì daspërtut, a venta che 'dcò la fonsion d'onda $R_l(r)$ a sia fimìa daspërtut. Sòn a ìmplica che a sia $y_l(0)=0$ -

As dimostra che costa condission as àplica 'dcò ai potensiaj che a tendo a l'anfinì për r che a tend a zero. L'equassion ch'i l'oma scrivù a arpresenta l'equassion a j'autovalor ëd na partìcola an moviment unidiressional arlongh la coordinà r, sota l'assiom d'un potensial efetiv arzultant $V_{ef}(r)$ che a val :

$$V_{ef}(r)\equiv\begin{cases}\dfrac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}+V(r) & \text{con} \quad r>0\\ \infty & \text{con} \quad r\le 0\end{cases}$$

A-i é donca na bariera 'd potensial anfinìa për $r=0$. e donca r a vària ant l'interval $0,+\infty$. ël moviment a càpita mach për $r>0$, e la posission $y_l(0)=0$ a l'é compatìbil con l'esistensa ëd costa bariera.

I l'oma vist che le fonsion armòniche sfériche a son un sisrema ortonormal, e donca a val la relassiom

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi)0}^{2\pi}\left[Y_m^l(\theta,\varphi)\right]^* Y_\mu^\gamma(\theta,\varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi=\begin{cases}1 & \text{se } l=\lambda \ \wedge\ m=\mu\\ 0 & \text{se } l\neq\lambda \ \vee\ m\neq\mu\end{cases}$$

La nòrma dj'autofonsion ëd nòstr cas, dovrand l'arzultà sì dzora, a l'é ;

$$(\Psi,\Psi)=\int_0^\infty 0r^2\left|R(r)\right|^2 dr\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi)0}^{2\pi}\left|Y_\mu^\gamma(\theta,\varphi)\right|^2\sin\theta\, d\theta\, d\varphi=\int_0^\infty r^2\left|R(r)\right|^2 dr=\int_0^\infty\left|y_l(r)\right|^2 dr$$

Ëdcò costa espression a l'ha un caeàter unidiressional. Sòn a dis che tut lòn ch'i l'oma vist prima për ël moviment unidiressionak as àplica 'dcò për ël moviment radial.

I vardroma méj ël problema parland dl'àtomo d'idrògenoo, ma antant i disoma che da lòn ch'i l'oma vist i podoma dì che j'autovalor dl'energìa, andova sò spétr a l'é discrét, a son nen degenerù e, për un dàit l, a peulo esse numerà, dal pì cit an sù, con un nùmer antrégh n_r, a parte da 0 an sù. sto nùmer a l'é dit "***nàmer quàntich radial (prinsipal)***", e as gionta a a l che a l'é ël "***nùmer quàntich azimutal***" e al numer m che a l'é ël "***numer quàntich magnçtich***".

J'àtomo idrogenòid (e d'idrògenoo)

I comensoma adéss a apliché a situassion reaj ij concét teòrich ch'i l'oma vist fin-a sì. J'àtomo idrogenòid a son, an realità, ëd sistema ëd doe partìcole, dont un-a a l'é un pont material, nos ëd l'àtomo, con na massa m_N e con càrìa elétrica positiva ëd Ze, andova m_N a l'é la massa dla nos, che ant ël cas dl'idrògenoo a l'é giusta un proton e a val $1,6726231\ldots\cdot 10^{-27}\left[Kg\right]$ e a l'é la nos la pì cita che a-i sia, mentre Z a l'é ël nùmer atòmich antrégh, che për l'idrògenoo a val 1, e ël valor dla càrìa elementar a l'é $e = 1,602176...\cdot 10^{-19}\left[C\right]$. L'àutra partìcola a l'é n'eletron dont la càrìa, negativa, a val $-e$, mentre soa massa a val $m_e = 9,1093826...\cdot 10^{-31}\left[Kg\right]$.

Se i consideromaël pì cit ëd costi àtomo, vis-a-dì l'àtomo d'idrògenoo, e i calcoloma ël rapòrt fra massa dla nos e massa dl'eletron, i trovoma che $m_N / m_e = 1836,154...$

Sòn a dis che i podrìo consideré, sensa fé d'eror sensìbij, la nos fërma e l'eletron che a-i vira 'ntorna, e donca ant un camp elétrich fiss, con soa càrìa e soa massa. Ma is arferima a figura 19 për anquadré ël problema con precision.

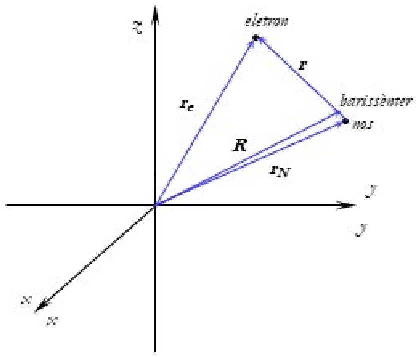

Figura 19 - Schematisassion d'àtomo idrogenòid

El vetor $\boldsymbol{R}$ a andividoa ël senter ëd massa, ël vetor $\boldsymbol{r_e}$ a andivìdoa l'eletron, ël vetor $\boldsymbol{r_N}$ a andivìdoa la nos, mentre ël vetor $\boldsymbol{r}$ a l'é la posission relativa dl'eletron rispét a la nos. Ël potensial $V(r)$ a dipend mach da $\boldsymbol{r}$;

$$V\left(r\right) = \frac{Z e^2}{4\pi\,\varepsilon_0\, r}$$

andova $\varepsilon_0 = 8,85...\cdot 10^{-12}\left[C^2/J\,m\right]$ a l'é la costant dielétrica dël veuid.

L'àtomo idrogenòid che a ven sùbit dzorz a l'idrògenoo a l'é ël jon positiv ${}_2^3He^+$ dl' isòtopo 3 ëd l'Elio (motobin ràir an sla tèra), che a l'ha $Z = 2$, con na massa M dla nos che a l'é apopré tre vire cola dl'idrògenoo, e un sol eletron che a vira antorn a la nos. An coste condission a l'é ciàir che ël valor dla massa ridòta μ ch'i l'oma vist prima , a l'é 'ncor pì davzin a la massa dl'eletron.

Equassion dë Schrödinger dël sistema complét

Considerand l'energìa cinética dle doe partìcolee l'energìa potemsial e ij relativ operator, i podoma scrive l'equassion a j'sutovalor dl'energìa, che, an coordinà cartesian-e, a arzulta esse:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2-\frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N^2+V(r)\right)\Psi=E\Psi$$

andova la part tra parentesi a l'é l'operator hamiltonian dël sistema. Costa equassion a peul esse butà an termo ëd ***R*** **=** vetor che a localìsa ël senter ëd massa dël sistema e ëd ***r*** **=** distamsa fra nos e eletron.

Se as fan ij cont a la manera clàssica, a arzulta che l'operator hamiltonian a dvemta :

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{R}}^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{r}}^2+V(r)$$

andova M a l'é la massa total dël sistema $M=m_N+m_e$ nentre μ a l'éna "***massa ridòta***" che a val $\mu=\frac{m_N\, m_e}{m_N+m_e}$ e donca l'operator a comprend l'energìa cinética ëd na massa M coma consentrà ant ël barissenter, e l'energìa cinética e potensial ëd na massa echivalenta an moviment rispçt a la nos,. Se ël potemsial a l'é nen fonsion dël temp, l'equassion dë Schrödinger $\hat{H}\Psi(\vec{R},\vec{r})=E\Psi(\vec{R},\vec{r})$ a peul esse dividùa an doe equassion separand le variàbij. La fonsion d'onda a arzulta $\Psi(\vec{R},\vec{r})=X(R)\Psi(\vec{r})$, e nòstra equassion a j'autovalor as separa an doe equassion dont un-a a l'é :

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{R}}^2X(R)=E_R\,X(R)$$

che a arpresenta un moviment ëd traslassion dël sistema. L'àutra equassiom a l'é :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{r}}^2+V(r)\right]\Psi(r)=E_r\,\Psi(r)$$

che a l'é nen d'àutr che l'equassion dë Schrödinger ëd na partìcola echivalenta ëd massa μ che as bogia ant ël potensial sentral *V(r)*

L'energìa total a l'é domca dëscruvùa da l'adission ëd l'energìa ëd traslassion dl'àtomo antrégh, pì l'energìa "interna" ëd na partìcola echivalenta an moviment antorna a la nos. Costa dëscrission a l'é precisa.

Se i pijoma l'àtomo d'idrògenoo, che a l'é ël p' cit àtomo idrogenòid e i vardoma che diferensa a-i é fra la massa dl'eletron e la massa dla partìcola echivalenta μ, i l'oma che $\mu=\frac{m_N\, m_e}{m_N+m_e}=9{,}104424179...\cdot10^{-31}\,[Kg]$ i trovoma che $m_e-\mu=0{,}00495842...\cdot10^{-31}\,[Kg]$ che a echival al 0.05%. L'pòtesi che la nos a sia fërma con l'eletron che a vira con soa massa a peul esse rasonà, contut che a l'é pì precis dovré μ coma massa.

Lòn ch'an anteressa ambelessì a l'* ël noviment intern e la relativa energìa.

Hamiltonian-a dël sistema

L'Hamiltonian-a dël sistema, che a ten cont dël potensial, a l'é, com a l'é lògich, cola ch'i l'oma vist për ël potensial sentral, gavà ël fàit che adéss i podoma spessifiché l'espression dël potensial. L'operator Hamiltonian a sarà:

$$\widehat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu}\hat{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,r}$$

andova, com i l'oma vist, Z a l'é ël nùmer atòmich dla nos, che për l'idrògenoo a val giusta 1 .

Dovrand le trasformassion ch'i l'oma vist a sò temp, i butoma l'operator Hamiltonian an coordinà polar esfériche e i trovoma

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} - \frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,r}$$

Separassion dle variàbij

Nòstra fonsion d'onda da buté ant l'equassion dë Schrödinger për trové autofonaion e autovalor, a l'é sempe dël tipo $\Psi(r,\theta,\varphi)$, che a peul esse coma prima dividùa an doi fator, un angolar e un radial, e la part angolar a resta coma prima, dàita da j'armòniche sfériche che i l'oma trovà. I podoma donca scrive che $\Psi(r,\theta,\varphi) = \mathrm{R}(r)Y_m^l(\theta,\varphi)$, parèj com i l'avìo già ipotisà prima. Sì però i partoma dal prinsìpi, considerand la fonsion d'onda coma prodòt ëd tre fator, ognidun dipendent da na sola variàbil. I scrivoma, an notassion scursà

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = \mathrm{R}\Theta\Phi\ .$$

I scrivoma antlora l'equassion a j'autovalor $\widehat{H}\Psi = E\Psi$ dl'operator Hamiltonian, dont j'autovalor a son coj dl'energìa E . Sostituend i l'oma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_e r^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} - \frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,r}\right]\mathrm{R}\Theta\Phi = E\,\mathrm{R}\Theta\Phi$$

I soma torna a j'espression che i l'avìo trovà për ël potensial sentral, gavà për l'espression dël potensial, che ambelessì i pijoma coma col dl'àtomo d'idrògenoo (*Z = 1*), e sì i voroma arpete ël discors ant na manera un pòch diferenta për vëdde se i rivoma a s-ciair'sse j'idèje ansema. Edcò sì i moltiplicoma ij doi mèmber për $\dfrac{2\mu r^2}{\mathrm{R}\Theta\Phi}$. I otnoma:

$$-\frac{\hbar^2}{\mathrm{R}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\mathrm{R}}{\partial r}\right) + \frac{1}{\Theta\Phi}\left\{-\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\Theta\Phi - \frac{2\mu_e r^2 e^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,r} = 2\mu_e r^2 E$$

Adéss i pijoma ij termo che a dipendo da le variàbij angolar θ e φ e i-j ciamoma $E_{\theta\varphi}$. I l'oma :

$$\frac{1}{\Theta\Phi}\left\{-\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\Theta\Phi = E_{\theta\varphi}$$

Da costa definission a arzulta che $E_{\theta\varphi}$ a dipendrìa mach da θ e φ, ma, an realità, a peul gnanca dipende da coste variàbij, dal moment che a compariss ant l'equassion ëd partensa andova j'àutri termo a dipendo nach da r, e domca për che l'equassion a l'àbia sens, a venta che sto termo a sia na costant. nen dipendenta da le coordinà. Se i moltiplicoma ij doi member ëd costa equassion për $\Theta\Phi$, i otnoma :

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\Theta\Phi = E_{\theta\varphi}\Theta\Phi$$

che a l'é un problema a j'autovalor semplificà, relativ a le variàbij θ e φ, con $E_{\theta\varphi}$ com autovalor.

Adéss i podoma apliché l'istéss procedimenta cost'ùltima espression, prima moltiplicand ij doi member për $\frac{\sin^2\theta}{\Theta\Phi}$ otnend

$$-\frac{\hbar^2 \sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\frac{\hbar^2}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=\sin^2\theta\, E_{\theta\varphi}$$

e peui, com i l'oma fàit prima. i pijoma el termo che a dioend mach da φ, e i lo ciamoma E_φ :

$$-\frac{\hbar^2}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=E_\varphi$$

Da costa definission a ven che E_φ a dipeend mach da φ ma an realità a peul gnanca dipende da costa variàbil, për j'istesse rason ëd prima për $E_{\theta\varphi}$, e donca a venta che a sia costant . A sta mira i moltiplicoma ij doi member për Φ e i otnoma :

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi=E_\varphi\,\Phi$$

che a l'é un problema a j'autovalor ancor ëd pì semplificà, relativ mach a la variàbij φ, con E_φ com autovalor, ma i l'oma vist a sò temp che $L_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}=m\hbar$ e donca i l'oma che ;

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi=\left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)^2\Phi=\hat{L}_z^2\,\Phi=\left(m\hbar\right)^2\Phi=E_\varphi\,\Phi$$

da sì i podoma comclide che j'autovalor E_φ a valo $E_\varphi=\left(m\,\hbar\right)^2$, amdova m a l'ç ël nùmer quàntich magnétich (antrégh) ch'i l'oma vist a sò temp.

Ël problema a j'autovalor për la fonsion $\Theta\Phi$ a l'é fàcil da arzòlve, dal moment che a l'é col dl'operator $\hat{L}^2$ ch'i l'oma già vist con ël moment angolar, mentre j'autofonsion $\Theta\Phi$ a son nen d'àutr che j'armòniche sfériche $\Theta\Phi=Y_m^l\left(\theta,\varphi\right)$. Sensa arpete ij cont i podoma donca scriva che:

$$E_{\theta\varphi}=l\left(l+1\right)\hbar^2$$

andova l a l'é ël nùmer quàntich azimutal ch'i l'oma vist a sò temp.

Nùmer quàntich prinsipal

Adéss i podoma torné al problema originari dj'autovalor dl'energìa. I partoma da la sconda espression dël problema ch'i l'oma scrivù ant ël paràgrafo prima

$$-\frac{\hbar^2}{\mathrm{R}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\mathrm{R}}{\partial r}\right)+\frac{1}{\Theta\Phi}\left\{-\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)-\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\Theta\Phi-\frac{2\mu_e r^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=2\mu_e r^2 E$$

I l'oma vist che ël termo angolar a l'é stàit ciamà $E_{\theta\varphi}$ e che $E_{\theta\varphi}=l\left(l+1\right)\hbar^2$. Donca fasemd la sostitussion i otnoma

$$-\frac{\hbar^2}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+l(l+1)\hbar^2-\frac{2\mu_e r^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=2\mu_e r^2 E$$

che a l'é n'equassion diferensial ordinària relativa al fator $R(r)$, mach fonsion ëd r, dont i podoma moltipliché i doi member për $\frac{R}{2\mu r^2}$ i otnoma:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)+\left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\right\}R(r)=R(r)E$$

La solussion ed costa equassion a l'é pitòst complicà, e an pòrta a trové autofonsiom e autovalor dl'energ'a- An nòstr but is podoma contenté ëd dovré le solussion già bele che calcolà.

Lòn ch'i podoma noté ant l'espression sì dzora a l'é che l'operator hamiltonian (an parentesi grafe) a dipend dal nùmer quàntich l. Ëdcò le solussion $R(r)$ a dipendran da l.

Le solussiom dë sto problema a peulo esse numerà da la pì cita an sù, dovrand un nùmer antrégh n, che a ven ciamù "***nùmer quàntich prinsipal***". A arzulta che sto nùmer a venta ch'a sia pì gròss che l, nùmer quàntich azimutal, che a soa vira, com i l'oma vist, a l'é pì gròss ò istéss dël valor assolut ëd m, nùmer quàntich magnétich, vis-a-dì:

$$n > l \geq |m|$$

e donca coma mìnim $n = 1$, e an sto cas $l = m = 0$.

Autofonsion e autovalor dl'emergìa

J'autofonsion finaj dl'energìa a peulo esse scrivùe con arferiment ai tre numer quàntich coma pr'esempi

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_m^l(\theta,\varphi)$$

andova $R_{nl}(r)$ a l'ç la part radial, dont i veddrona quàich espression. pì qnqns, già calcolà për n e l cit, fpnsion che a son arportà an tabele apòsta. An coste tabele as deuvra na misura ëd longhëssa scalà con la misura dël ragg ëd Bohr, com i l'oma vist ant la prima part. Disoma che la variàbil "distansa" a l'é ρ che a val:

$$\rho=\frac{r}{a_0}\quad \text{andova}\quad a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}=\text{ragg ëd Bohr}$$

A-i é n'espression general për coste autofomsio, che a l'é motobin complicà e che an nòstr but a l'é 'dcò pitòst inùtil, përch* se a cand a servèissa n'autofonsion a un qualonque livél, as peul sempe andçla a serché an sle tàule. Si sota i arportoma ël fator radial dj'autofonsion për ij nùmer quàntich pì bass.

Lòn ch'a l'é pì anteressant an nòstr but a son j'autovalor dl'energìa che as arcavo da coste autofonsion. Soa espression genérica a l'é :

$$E_n=-\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2 n^2}\quad \text{con}\quad n=1,2,3,4,\cdots$$

A podrìa smijé dròlo che costi autovalor a dipendo mach dal nùmer quàntich n e nen -edcò da j'àutri doi, ma se i pensoma che la sernòa dla diression dl'ass z a l'era arbitrària, as peul capì che l'energìa dla partìcola (eletron) a dipenda nen sa costa sernàa, e donca da m. Ël fàit, anvce, che a-i sia nen na dipendensa da l a l'é nen banal, e a ven dal particolar problema e da coma a l'é stàit butà.Se as considero d'àutre situassiom opurs efét relativìstich, sts dipendensa a ven fòra.

I arportoma sì sota la part radial dj'autofonsion dël sistema. I notona che lë stat ëd base a l'é col con $n = 1$ e $l = 0$, vis.a.dì $R_{10}(r)$

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$l = 0$	$R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}\exp(-\rho)$	$R_{20} = \frac{2-\rho}{2\sqrt{2a_0^3}}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$	$R_{30} = \frac{54-36\rho+4\rho^2}{81\sqrt{3a_0^3}}\exp\left(-\frac{\rho}{3}\right)$
$l = 1$		$R_{21} = \frac{\rho}{2\sqrt{6a_0^3}}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$	$R_{31} = \frac{24\rho-4\rho^2}{81\sqrt{6a_0^3}}\exp\left(-\frac{\rho}{3}\right)$
$l = 2$			$R_{32} = \frac{4\rho^2}{81\sqrt{30a_0^3}}\exp\left(-\frac{\rho}{3}\right)$

A l'é ciàir che l'autofonsiom completa d'un dàit ëstat a sarà $\Psi_{nlm} = R_{nl}\,Y_m^l$ amdova Y_m^l a son j'armòniche sfériche ch'i l'oma vist prima.

Autovalor

I l'oma pen-a vist che j'ùnich valor d'energìa che n'eletron a peul avèj ant n'àtomo d'idrògeno a son j'autovalor discrét ch'i l'oma trovà prima, che a dipendo mach dal nùmer quàntich prinsipal.

I arportoma an figura 20 lë spétr dij valor dle energìe che i l'avìo dovrà ant la prima part parland dl'àtomo ëd Bohr. Ambeleà, con d'àutre ipòtesi, i l'avìo trovà ij livéj d'energìa che a giustificavo le spétr d'emission e assurbiment dij foton, che a son j'istéssi livéj d'energìa che i l'oma trovà adéss. An figura j'emergìe a son dàite an eletronvòlt (eV), I notoma che $1\ eV = 1{,}61 \cdot 10^{-19}\ J$.

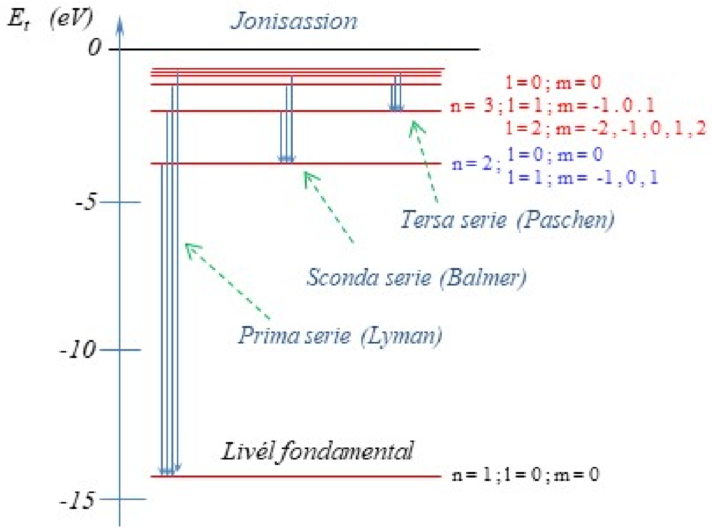

Figura 20 - Spétr dij livéj d'energìa për l'eletron anlià ant l'àtomo d'idrògeno

Antant i notoma che ij livéj a son d'energìa negativa, përchè i l'oma definì che ël potensial, che a l'é atrativ, a sia zero a gròssa distansa da l'àtomo. L'energìa djë stat anlià a l'ha un màssim a zero, e se l'eletron a peul arsèive energìa pì àuta, as lìbera dal proton che a fà da nos, e l'àtomo as jonisa. Ël livél fondamental, ò livél base ò livél ëd tera, a val $E_1 = -13{,}6\ eV$.

Cost a l'é sens'àutr ël livel al zero assolut, ma ëdcò a la sòlita temperatura ambient ël livél a l'é 'ncora sempe col, dal moment che për rivé al livél E_2 a-i và motobin pì d'energìa che nen mach cola tèrmica.

Se l'àtomo d'idrògeno a ven ecità, magara con na spluva ant l'ambient che a lo conten, sò eletron a pija energìa a basta për passé a un djë stat anlià pì àut (se a arsèiv energìa superior a $13{,}6\ eV$, antlora l'àtomo as jonisa). l'àtomo a tira a torné an sò stat fondamental mandand via costa energìa coma un foton, dont la frequensa a l'é cola dël sàut d'energìa dividù për $\hbar$.

As peul vëdde dal disegn an figura 20 che ste frequense as divido an grup ëd frequense davzin-e an fonsion dël livél d'ariv, còsa che a l'é dàita da la particolar distribussion dij livéj.

La prima série (Lyman) a và vers ël livél 1 e a l'é cola con pì àuta energìa, e donca con frequensa pì àuta, che a casca ant l'ultra-violet. La sconda série (Balmer) a và vers ël livél 2 e a emet lus ant ël camp visìbil. La tersa série (Pasche) a và vers ël livél 3 e soa lus emëttùa a l'é infra-rossa. Coste a son le emission le pì significative, e peui a son possìbij tute j'àutre transission pì cite.

Autofonsion

I doma n'uciada a la forma ant lë spassi che a pijo le diferente autofonsion dl'idrògeno, dal moment che sòn a l'ha motobin d'amportansa për le anliure chìmiche.

Da lòn ch'i l'oma vist a ven che a-i é n'autofonsion për ògni trièn-a ëd nùmer quàntich n, l, m (për adéss i consideroma nen lë spin), che a son nùmer antrégh che a seguo la régola:

$$n > l \geq |m|$$

Lë stat fondamental a l'ha $n = 1$ e donca l e m a venta che a sio zero. A-i é n'ùnica autofonsion che i podoma etichëtté ψ_{100}. Da lòn ch'i l'oma vist i l'oma:

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi\, a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

andova a_0 a l'é ël ragg ëd Bohr (vardé la prima part), che a val $a_0 = 5{,}292 \cdot 10^{-11}\ m$:

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

La densità ëd probabilità ëd trové l'eletron a l'é sempe dàita dal mòdul al quadrà dla fonsion d'onda, a l'é normalisà e a l'ha simetrìa sférica (a dipend nen da la particolar diression considerà). As trata donca ëd na "nivola" antorna a la nos, che a l'ha la probabilità la pì àuta a la distansa dël ragg ëd Bohr. A sta nivola a-j diso "***orbital***". St'orbital a l'é ciamà "orbital *1s* ". I notoma che a son ciamà "*s*" tuti j'orbitaj dont ël nùmer quàntich azimutal a l'é $l = 0$, e tuti j'orbitaj s a l'han simetrìa sféruca.

Con $n = 2$ i l'oma che l a peul esse $l = 0$ opura $l = 1$. Ant ël prim cas a venta che m a sia $m = 0$, mentre ant lë scond cas m a peul esse $m = -1, m = 0, m = 1$.

Donca se $n = 2, l = 0, m = 0$, i l'oma torna n'orbital ëd tipo s , che a l'é "orbital *2s*". St'orbital a l'ha torna na simetrìa sférica, ma ël profil arlongh ël ragg dla densità 'd probabilità ëd trové l'eletron a l'ha n'andura pitost particolar, che i l'oma ilustrà an figura 21, ansema a l'istéssa andura dj'orbitaj *1s* e *3s* , An efét as peul vëdde che tuti j'orbitaj *s* a l'han na simetrìa sférica, e che drinta a sta sfera (gavà *1s*) a-i son surfàsse che a l'han probabilità zero ëd trové l'eletron. Se anvece $l = 1$, antlora i soma ant ël cas dj'orbitaj tipo p , e an particolar costi a son "orbitaj *2p*". Sì a-i son tre possìbij orbitaj dë sto tipo che a corispondo ai possibij tre valor ëd m. La forma ëd costi orbitaj a l'é dàita ognidun da doi lòbo opòst. Fra ij doi a-i é na surfassa nodal (andova la fonsion a val zero) che a passa travers la nos. Ij tre orbitaj che a corispondo ai tre valor ëd m a son orientà su tre réte che a peulo esse pijà coma ass coordinà. I l'oma donca tre orbitaj diferent che a peulo esse etichëttà $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

Con $n = 3$ le possibilità a comenso a chërse ampréssa. I l'oma sempe che con $l = 0$ a venta 'dcò che a sia $m = 0$ e l'orbital a l'é torna un sol ëd tipo s a simetrìa sférica, dont ël profil arlongh r a l'é arportà an figura 21- Con $l = 1$ i l'oma torna d'orbitaj ëd tipo p a doi lòbo opòst, e sicoma torna m a peul esse $-1, 0, +1$, a-i son torna ij tre orbitaj diferent che a peulo esse etichëttà $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Con $l = 2$ la forma dl'orbital a càmbia, e ij lòbo a dvento quatr, e ògni orbital a l'ha doi pian nodaj che a passo travers la nos. A-i son donca sinch orbitaj ëd tipo d a sto livél, che i podoma etichëtté con ij reativ nùmer quantich m , vis-a-dì $2d_{-2}$, $2d_{-1}$, $2d_0$, $2d_1$, $2d_2$.

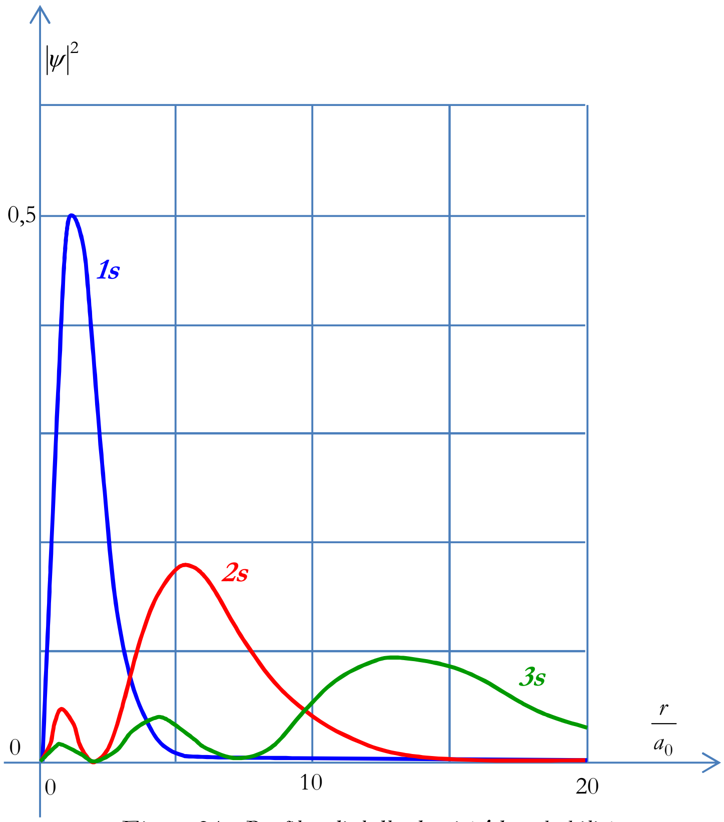

Figura 21 - Profil radial dla densità 'd probabilità

An teorìa a-i é nen un lìmit al valor dël nùmer n, con energìa negativa, dal moment che ij livéj a dvento sempe pì s-ciass. Ant lë stat fondamental, macassìa tuti j'àtomo conossù a rivo, al màssim, a ocupé ël livél $n = 7$. Ël nùmer n a stabiliss la dimension dl'àtomo e a l'é col che a stabiliss ël livél energétich. Ël nìmer l a stabiliss la forma dl'orbital, e a corispond ëdcò al nùmer dij pian nodaj che, për ògni orbital, a passo da la nos. Ël nùmer m màssim a dà ël nùmer dij sot-seuj dël livél che a son përmëttù. Ë nùmer m a l'é col dl'orbital e a ìndica l'orientament ëd l'orbital midem. I vëddroma che ant ògni orbital a peulo sté doi eletron con nùmer quàntich dë spin opòst.

I stoma nen ambelessì a syudié le caraterìdtiche dj'orbitaj, andova a ven a taj consideré che combinassion linear d'autofonsion a son ancora d'autofonsion. I passoma pitòst a consideré n'àutr element caraterìstich dla Mecàniva quant'stica che a venta consideré a parte da esperimrntdiferent da coi suponù da la Fìsica Clàssica.

Lë spin

I l'oma truvà na bon-a giustificassion a jë spetr d'emission e d'assurbiment dl'idrlgeno fàit an condission normaj, ma le còse a càmbio se as àplica un camp magnétich a l'drògeno.

An efét, sensa ël camp magnétich, le transission dal livel $n = 2$ al livél $n = 1$ a produvo la lìnia a frequensa pì bassa dla série ëd Lyman (prima serie). An efét a livél $n = 2$ a-i son ij quatr ëstat degenerà $\Psi(2,0,0)$, $\Psi(2,1,0)$, $\Psi(2,1,1)$, $\Psi(2,1,-1)$, tuti con l'istéss autovalor dl'energìa.

Con un camp magnétich aplicà a l'drògeno a càpita che costa lìnia dlë spétr as divid an tre.. Son i lo podoma spieghé con ël fàit che a l'eletron an moviment a l'é socià un moment magnétich che a interagiss con ël camp maagnétich estern (e sì a intra an geugh ël nùmer quàntich m che an stocas, cand $l = 1$, a peul pijé ij tre valor $-1, 0, 1$. Se però ël camp maghétich a l'é motobin fòrt, ahtlora as produvo sinch righe al pòst dle tre ëd prima. Për osservé sòn a-i và në spetroscòpi a àuta risolussion, e costa a l'é dita la "***strutura fin-a***" dlë spétr. An figura 22 i ilustroma la situassion.

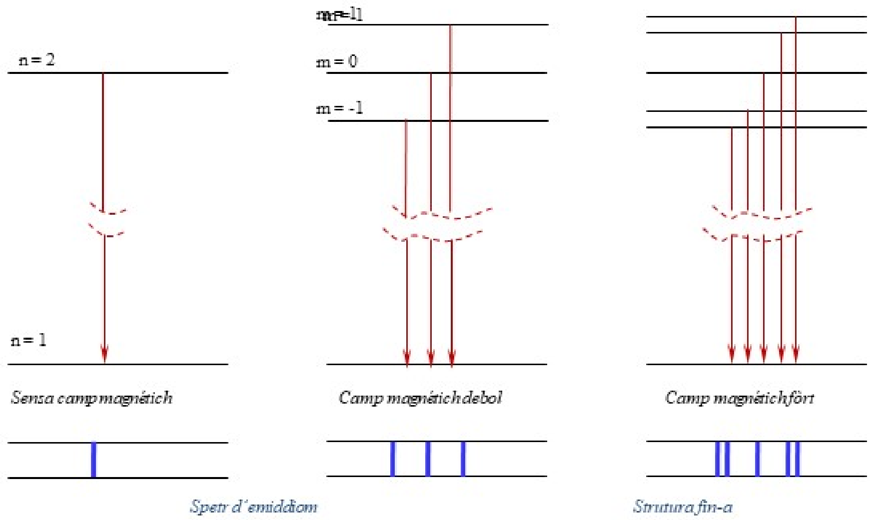

Figura 22 - Strutura fin-a

Con ij concét ch'i l'ona vist fina adéss, costa strutura fin.a dlë spétr dl'idrògeno as riva nen a giustifiché. A venta antroduve un neuv concéy. As trata ëd col ch'a l'é dtait ciam ò "***spin***", che a l'ha gnun-e corispondense con la Fìsica Clàssica, corispondense che a përmëttio d'esprime le grandësse an termo ëd coordinà e moment e peui dovré ij corispondent operator.

Ambelessì a l'é necessàri antroduve neuv postulà. I suponoma che le còse a vado coma se l'eletton a virèissa antorna a un sò ass, e donca a svilupèissa un moment angolar dë spin S dont l'operator $\widehat{S}$ a l'ha soe component $\widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z$ e un sò quadrà $\widehat{S}^2$. Cost a l'é un prim postulà. Costi operator as compòrto a l'istessa manera dj'operator dël moment angolar ch'i l'oma vist prima. Donca a valo le relassion :

$$\left[\widehat{S}^2, \widehat{S}_z\right] = \widehat{S}^2\,\widehat{S}_z - \widehat{S}_z\,\widehat{S}^2 = 0 \quad \text{e via fòrt}$$
$$\left[\widehat{S}_x, \widehat{S}_y\right] = \widehat{S}_x\,\widehat{S}_y - \widehat{S}_y\,\widehat{S}_x = i\hbar\widehat{S}_z \quad \text{e via fòrt}$$

Coma scond postulà i disoma che a-i son mach doe autofonsion ëd costi operator, dite α e β, dont j'autovalor a son:

$$\widehat{S}^2\alpha = S\left(S+1\right)\hbar^2\alpha \quad \text{con} \quad s = \frac{1}{2}$$
$$\widehat{S}^2\beta = S\left(S+1\right)\hbar^2\beta \quad \text{con} \quad s = \frac{1}{2}$$

e da sì a ven che $\left|\vec{S}\right| = \sqrt{\frac{3}{4}}$, e peui :

$$\widehat{S}_z\,\alpha = m_s\,\hbar\,\alpha \quad \text{con} \quad m_s = \frac{1}{2}$$
$$\widehat{S}_z\,\beta = m_s\,\hbar\,\beta \quad \text{con} \quad m_s = -\frac{1}{2}$$

notand che α e β a son fonsion astrate definìe ant në spassi astrat.

I l'oma vist na giustificassion për la strutura fin-a dlë spétr d'enission che a anteressa j'eletron, ma i podoma generalisé a j'àutre partìcole, disend che:

- Ël valor dël moment angolae dë spin a l'é stabilì dal nùmer quàntich dë spin.
- Sto numer quantich a l'é n'ìunich numer positiv, antrégh ò semi-antrégh, caraterìstich dla partìcola
- Ëdcò le nos dj'àtomo a l'han në spin caraterìstich.
- Le partìcole con nùmer dë spin antrégh a son dite "***boson***" mentre cole con spin semi-antrégh a son dite "***fermion***". . I vëddroma la diferensa con ël prinsipi d'esclusion ëd Pàuli.

Da tut son a ven che la diression dël moment angolar dë spin a l'é quantisà. An figura 23 i arportoma na schematisassion dë sti concét.

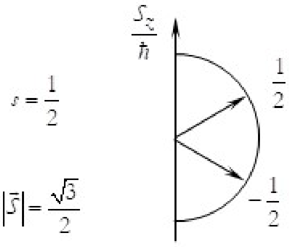

Figura 23 - Concét dë spin

Coma ters postulà i disoma che n'eletron con sò spin as compòrta coma un cit magnete, dont ël moment ëd dipòlo a l'é anlià al moment angolar dë spin. I stoma nen, ambelessì, a andé pì ant l'ancreus. I l'oma già acenà al fàit che as peul consideré ël moment dë spin coma consegoensa dla rotassion dl'eletron antorna a sò ass, ma costa a l'é giusta na manera anmaginària ëd parlé dël problema. Na còsa real a l'é che tute le partìcole carià che a l'àbio në spin, a l'han ëdcò un moment magnétich daspër lor.

An definitiva i l'ona che ant l'àtomo d'idrògeno (e an general ant j'àtomo idrogenòid) l'eletron a l'ha un moment angolar orbital e un moment angolar dë spin che a son :

$$|\vec{l}|=\sqrt{l(l+1)}\,\hbar \quad ; \quad l_z=m_l\,\hbar \quad ; \quad s_z=m_s\,\hbar$$

Sti doi moment angolar as combin-o tra 'd lor e a dan un moment angolar eletrònich total. $\vec{j}$;

$$\vec{j}=\vec{l}+\vec{s}$$

e për analogìa con lòn ch'i l'oma vist prima i suponoma che a sio vàlide le relassion ;

$$|\vec{j}|=\sqrt{j(j+1)}\,\hbar \quad ; \quad j_z=m_j\,\hbar \quad \text{con} \quad m_j=-j\,,-j+1,-j\,,-j+2,\cdots j$$

I sercoma ij valor chr a peul avèj $|\vec{j}|$ an fonsion dij valor possìbij ëd $|\vec{l}|$ e $|\vec{s}|$. I podoma comensé a consideré le component l_z e s_z.

Ij valor possìbij l_z për un dàit l a son $l_z=-l\,\hbar$, $(-l+1)\hbar$, $\cdots$, $+l\,\hbar$ mentre për s_z i l'oma che $s_z=-\frac{1}{2}\hbar$, $+\frac{1}{2}\hbar$.

La component j_z dël moment angolar total a sarà l'adission dle component l_z e s_z, tnisrend cont ëd tute le combinassion poissìbij. Se, pr'esempi, ël numer quantich l a val $l = 1$, e ël nùèmer quàntich s a val $s = 1/2$, amtlora, aplicand lòn ch'i l'oma vist sì dzora, j_z a peul avèj ij valor $j_z=-\frac{3}{2}\hbar\,;-\frac{1}{2}\hbar$ (con $mj = -j = -1$) ; $j_z=-\frac{1}{2}\hbar\,;+\frac{1}{2}\hbar$ (con $mj = 0$) ; $j_z=+\frac{1}{2}\hbar\,;+\frac{3}{2}\hbar$ (con $mj =-j = 1$).

As treuva l'istéss arzultà se as fà $l + s$ e $l - s$. An general, për ògni valor ëd l l'interferensa con lë spin a pròvoca doi valor possìbij për *j*, moment total.

Sensa andé pì ant l'ancreus i disoma che, coma régola general, cand a-i son doi moment angolar, con mùmer quàntich j_1 e j_2 , che a interagisso l'un con l'àutr, ël moment angolar total a l'avrà mòdul $\sqrt{J(J+1)}\,\hbar$, mentre J a peul pijé ij valor $J = j_1 + j_2\,;\,_1 + j_2 - 1\,;\cdots;\left|j_1 - j_2\right|$. Costa a ven ciamà "***série ëd Clebisch-Gordan***".

Donca ant l'idrògeno, e an general për j'àtomo idrogenòid, n'eletron p (che a l'ha $l = 1$) a dà orìgin a doi stat ëd moviment con diferent moment angolar total. Sti stat a l'han ëdcò diferenta energìa, e sòn a ven da l'interassion spin-òrbita dàit da l'interferensa dij moment magnétich socià ai moment orbital e dë spim..

Coste interassion, për esse studià an manera precisa, a ciamo na tratassion ëd mecànica quantìstica relativistica, che a va fòra da nòstr but.

Për adéss is fermoma ambelessì con l'analisi rigorosa (për lòn ch'an servìa), mentre da sì anans i faroma quàich aprossimassion,macassìa pì che acetòbil. I vardoma ancora un sistema pì compléss, ma sempe con na sola partìcola an moviment.

Jon molecolar d'idrògeno

As trata ëd doi proton che a "condivido" n'eletron, che a forma n'anliura "***covalenta***", che a ten ansema ël jom (che a l'ha notassion H_2^+).

La spiegassion ëd costa anliura as peul dé mostrand che ël sistema dij doi proton che a condivido l'eletron a l'ha energìa pì bassa che l'istéss sistema cand ij proton a son separà. La técnica aprossimà ëd trové lë stat ëd mìnima energìa a l'é n'esempi sempi d'aplicassiom dël "***prinsìpi variassional***".

Costa molécola, contut ch'a sia la pì sempia dle molécole bi-atòmoche, a l'ha n'hamiltonian.a che a pòrta a n'equassion dë Schrödinger che a dà ëd béj problema a esse arzolvùa an manera precisa, ma a-i son manere aprossimà ëd traté ël problema, che a dan arzultà motobin davzin a lòn ch'a diso le misure sperimentaj.

Operator hamiltonian dla molécola

I comensoma a consideré nòstr sistema ëd doi proton e n'eletron arferì a na trien-a cartesian-a coma cola arpresentà an figura 24a. Ij doi proton A e B a son localisà dai ragg $\boldsymbol{R_a}$ e $\boldsymbol{R_b}$, mentre l'eletron a l'é localisà dal ragg $\boldsymbol{R_e}$. A conven però, per podèj trascuré ël possìbil moviment ëd traslassion, coma partìcola libera, dla molécola complrta, arferìsse al senter ëd massa SM , indicà coma O an figura 24b, che ant ël prim arferiment a l'era localisà dal ragg $\boldsymbol{r_{SM}}$, coma arportà an figura 24° e b .

Ël senter ëd massa $O \equiv SM$ as treuva, an pràtica, al denter dël segment che a uniss ij senter dle doe nos (proton) dàita la gròssa diferensa ëd massa fra eletron e proton , An efét, se M a l'é la nassa d'un protor e m a l'é la massa dl'eletron i l'avroma che :

$$\vec{r}_{SN} = \frac{\vec{R}_a M + \vec{R}_b M + \vec{R}_e m}{2M + m} \approx \frac{\vec{R}_a + \vec{R}_b}{2}$$

An figura i l'oma ciamà $\boldsymbol{r_a}$ e $\boldsymbol{r_b}$ ij vetor ëd posission dij proton rispét al senter O e $\boldsymbol{r_e} = \boldsymbol{r}$ ël vetor ëd posission dl'eletrom. I sisoma 'ncora $\boldsymbol{R}$ ël vetor che a và da A a B . An cost arferiment l'operator hamiltonian dla molécola completa a l'é :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_N + \widehat{T}_e + \widehat{T}_{SM} + V$$

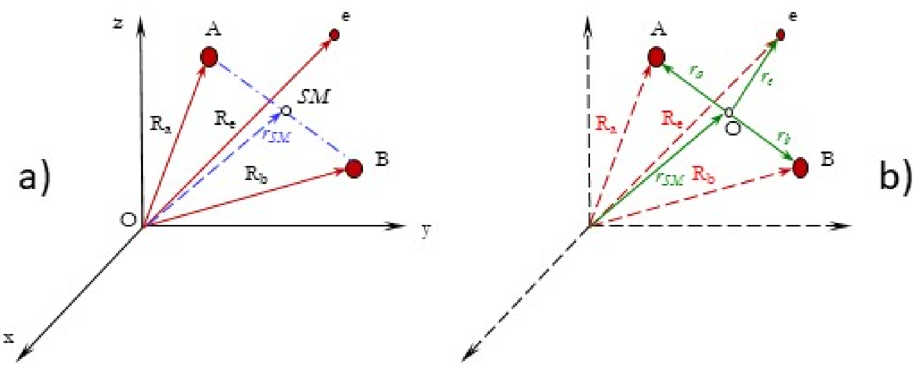

Figura 24 - Arferiment për jon molecolar d'idrògeno.

andova ël termo $\widehat{T}_N$ a l'é l'operator dl'energìa cinnética dël moviment relativ dij doi proton, che a l'é determinà da $\widehat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_R$ andova $\mu = \frac{M\,M}{M+M} = \frac{M}{2}$ a l'é la massa ridota dël sistema dij doi proton. $\widehat{T}_e$ a l'é l'operator dl'energìa cinnética dël moviment dl'eletron, che a l'é determinà da $\widehat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_r$. I l'oma peui che $\widehat{T}_{SM}$ a l'é l'energìa cinética dël moviment ëd traslassion dla molécola antrega, coma se tuta la massa a fussa consentrà ant ël barissenter, che a val $\widehat{T}_{SM} = -\frac{\hbar^2}{2M_{tot}}\nabla^2_{rSM}$ andova $M_{tot} = 2M + m$. A la fin i l'oma l'energìa potensial total V dàita da l'adission dle le interassion coulombian-e fra le partìcole carià, che a l'é dàit da $V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}-\vec{r}_a|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}-\vec{r}_b|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}$

Com a l'é fàcil vëdde, as trata ëd n'operator hamiltonian motobin complicà, che a dà ëd bej problema a trové na solussion precisa, contut che costa a sia la molécola la pì sempia. A l'é necessari ëd trové na manera për semplifiché ij cont con d'aprossimassion che però a dago d'arzultà bin davzin a j'evidense sperimentaj.

Aprossimassion ëd Born-Oppenheimer

Na prima còsa che i podoma noté, e che i l'avio già vist a propòsit dl'àtomo d'idrògeno, ël termo che a dëscriv ël moviment ëd traslassion a l'é l'ùnich che a conten la variàbil rSMe donca a peul esse separò da j'àutri, Sto moviment ëd traslassion a l'é nen d'anterésse ant lë stuei djë stat interm dla molécola e donca a peul esse trascurà. L'operator hamiltonian dl'energìa total interna dla molécola a dventa ;

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_r - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_R - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}-\vec{r}_a|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}-\vec{r}_b|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}$$

e soe autofonsion a saran dël tipo $\Psi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r})$ andova le variàbij dë spin a son nen considerà, parèj coma j'efét relativìstich, dàita la bin cita influensa ant ij cas considerà ambelessì. I l'oma donca da traté l'equassion dë Schrödinger :

$$\widehat{H}\,\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_a) = E\,\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_a)$$

Costa equassion a peul ancora esse arzolvàa an manera precisa, ma i l'oma già dit che ambelessì i dovroma na manera aprossimò, che peui a sarà necessària për j'àutre nolécole.

Parland dl'àtomo d'idrògeno i l'oma già acenà al fàit che, dàita la gròssa diferensa ëd massa fra eletron e proton, costùltim a podìa esse considerà coma ferm, e sòn a portava a semplifiché la tratassion. Ambelessì le còse a son un pòch diferentee le vardoma un pòch pì ant l'ancreus.

Le fòrse che a agisso su nòstre partìcole a son cole d'atrassion ò d'arbut coulombian-e, e a son tute dl'istéss órdin ëd grandëssa, dal moment che le càrie an geugh a l'han l'istéss valor assolut Le masse dle partìcole sogete a coste fòrse, però, a son motobin diferente (i l'oma vist che un proton a l'ha na massa ëd pì che 1836 vire pì gròssa ëd cola 'd n'letron). Sòn a veul dì che j'acelerassion che che a agìsso an sj'eletron a son motobin pì àute ëd cole che a agisso an sij proton. Coma consegoensa le velocità dj'eletron a saran motobin pì àute ëd cole dij proton. An coste condission, ij proton a son vist da j'eletron coma se a fusso ferm, contut che a seguo jë spostament an manera "adiabàtica" . An efét ant ël temp che un proton a fà në spostament apressiàbil, n'ëeletron a fa motobin ed gir antorna al proton midem. .

Da na part sòn a dis che i podoma studié ël moviment dj'eletron (un sol an sto cas) coma se le mos a fusso fërme, mentre da l'àutra part i podoma pensé che i proton a sento l'assion media dl'eletron che a càmbia ampressa soe posission, mentre l'inersia dij proton a fà da "volam". Dovrand costa media, a conta pì nen la posission istantània dl'eletron, e as peul scrive n'equassiom dë Schrödinger për ij proton, sensa la variàbil ëd posission dl'eletron. An costa aprossimassiom donca as separo ij doi problema dl'eletron e dij proton.

A-i é donca un potensial che a dipend mach da la distansa fra ij doi proton. A deuv antlora éssie na distansa andova sto potensial a l'ha un mìnim (dësnò la molécola as disferìa e a podrìa nen esiste). Oltra a la vibrassion dij proton antorna a la distansa d'echilibri, la molécola a peul avèj ëdcò na traslassion (ch'i l'oma vist prima) e na rotassion.

Sensa fé tuti ij passagi, con rasonament an sj'órdin ëd grandëssa, as riva a conclude che se i ciamoma ε_{elt} l'órdin ëd grandëssa dl'energìa dl'eletron dlë stat fondamental e donca ëdcò dij sàut quantisà dl'energìa, se peui i ciamoma ε_{vib} l'órdin ëd grandëssa dl'energìa (quantisà) socià a la vibrassion dij doi proton (an sto cas) e 'd soe variassion, e a la fin se i ciamoma ε_{rot} l'órdin ëd grandëssa dl'energìa (quantisà) socià a la rotassion dla molécola completa e 'd soe variassion, i podoma scrive che :

$$\varepsilon_{elt} >> \varepsilon_{vib} >> \varepsilon_{rot}$$

Second ij cont ëd Born e Oppenheimer, për na molécola biatòmica an general se m a l'é la massa dl'eletron e M cola dle nos, definend ël paràmeter $x = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}$, i podoma scrive che :

$$x^4 \varepsilon_{elt} \approx x^2 \varepsilon_{vib} \approx \varepsilon_{rot}$$

An termo ëd temp, e sempe an prima aprossimassion, as treuva che mentre la molécola a fò na rotassion, le nos a fan na senten.a ëd vibrassion antorna a soa posission d'echilìbri e j'eletron a l'ha fòit na desen.a ëd milié ëd gir complét antorna a le nos.

Aplicassion al jon molecolar d'idrògeno

Mersì a l'aprossimassion ch'i l'ona vist, i dividoma ël problema an doi: ël problema dël sistema eletrònich, e col dij doi proton sogét a un potensial che a l'0é schermà da la "nìvola" dl'eletron. I comensoma dal prim dij doi.

An figura 25 i arportoma, con notassion pì conveniente e sèmpie, la figura 24b.. I suponoma la molçcola arferìa a sò barissenter O, che an pràtica a coincid con ël barissenter dij doi proton p_1 e p_2 , piassà a metà ëd soa distansa. IUj doi proton a son suponù an posission fissà.

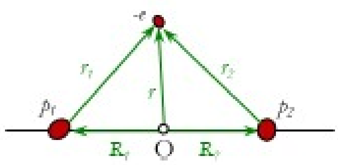

Figura 25 - Scjema dël problema eletrònich

I ciamoma $\boldsymbol{r}$ ël veror ëd posission dl'eletron, peui i ciamoma $\boldsymbol{R_1}$ ël vetor ëd posission dël prim proton e $\boldsymbol{R_2}$ ël vetor ëd posissiom dlë scond proton, an manera che $R \equiv \left|\vec{R}_2 - \vec{R}_1\right|$ a l'é la distansa dij doi proton. Ij vetor $\boldsymbol{r_1}$ e $\boldsymbol{r_2}$ a son coj ed posission dl'eletron rispét, ant l'órdin, ai proton p_1 e p_2. I dovoma serché j'autostat e j'autovalor dl'operator hamiltonian dl'eletron.

L'Hamiltonian-a

Dal moment che la massa dij proton a l'é motobin pì gròssa ëd cola dl'eletron, i consideroma, com i l'oma già giustificà prima, che ij doi proton a sio pont fiss ant lë spassi. An costa aprossimassion a basta consideré l'hamiltonian-a $\widehat{H}_e$ dl'eletron. An sto cas ël potensial dl'eletron a l'ha doi termo d'atrassion, che i schematisoma coma un vers ël proton dë snistra e l'àutr vers col ëd drita, Donca :

$$\widehat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_0}\frac{1}{r_1} - \frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_0}\frac{1}{r_2}$$

andova r_1 a l'é la posission (distansa) dl'eletron rispçt al proton p_1 dë snistra e r_2 a l'é la posission (distansa) dl'eletron rispét al proton p_2 ëd drita. An costa manera se r a l'é la posission dl'eletron, se R_1 a l'é la posission dël proton dë snistra, e se R_2 a l'é la posission dël proton ëd drita, antlora :

$$r_1 \equiv \left|\vec{r} - \vec{R}_1\right| \quad ; \quad r_2 \equiv \left|\vec{r} - \vec{R}_2\right|$$

Energìa con ij proton bin lontan fra 'd lor

An sto cas (dissociassion completa, R motobin gròss) la situassion ëd mìnima energìa a l'é cola d'avèj l'eletron antorna a un dij doi proton, a formé n'àtomo d'idrògeno ant lë stat fondamental (donca con nùmer quàntich $n = 1$), mentre l'àutr proton a l'é lontan lòn ch'a basta për nen fé sente sò efét. Natural che da la mira dl'energìa a l'é franch istéss se l'eletron as buta antorna al proton dë snisatra opura ëd drita; an tuti doi ij cas a perd 13,6 eV për andé ant lë stat fondamental. Giusta però për fissé j'idèje, i podoma consideré, adéss, che l'eletron a forma n'àtomo d'idrògeno con ël proton dë snistra, mentre 'l proton ëd drita as treuva lontan a basta.

La fonsion d'onda che a peul dëscrive sto stat a l'é nen d'àutr che la fomsion d'onda Ψ_{100} ch'i l'oma trovà për l'àtomo d'idrògeno, giusta tnisend cont che là i l'avìo considerà ël proton ant l'orìgin , e donca la distansa a l'eta giusta dàita da la posission dl'eletron, mentre ambelessì a venta spessifiché che as trata dla distansa dal proton, e donca :

$$\Psi_{100}\left(\left|\vec{r} - \vec{R}_1\right|\right) \equiv \Psi_S(\vec{r})$$

e parèj i l'oma 'dcò semplificà la notassion. A l'é ciàir che tut sòn a peul ëdcò esse dit e i l0avèisso suponù che l'elerton a fussa stàit antorna al proton ëd drita. Coma conclusion i l'avrìo trovà ;

$$\Psi_{100}\left(\left|\vec{r} - \vec{R}_2\right|\right) \equiv \Psi_D(\vec{r})$$

La situassion ch'i l'oma ilustrà a l'é cola andova ant l'hamiltonian-a dl'eletron che a vira antorna a un proton, l'efét dël potensial prodovù da l'àitr proton, dàita la gròssa distansa, a l'é d'autut trascuràbil.

Proton pì davzin

I vardoma ël cas andova la distansa fra ij proton (sempe considerà coma fissà, e che a l'é un paràmeter an sto problema) a comensa a arduvse, fin-a a la mira che l'eletron a comensa a arsente dël potensial dàit da l'àutr proton, contut che a resta anlià antorna a sò proton. Sempe pensand a l'eletron antorna al proton dë snistra, ant l'hamiltonian-a ch'i l'oma scrivù, ël termo $-\dfrac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,r_2}$ a l'é sempe cit e a càmbia bin pòch (ma a l'é pì nen trascuràbil), con ël moviment dl'eletron antorna al proton dë snistra, a la mira che i podoma consideré la distansa

r_2 coma costanta e ugual a la distansa R fra ij doi proton, che a corispond a-peu-pré a la distana média fra eletron e **proton ëd drita.**

Con costa aprossimassion, a l'hamiltonian-a dl'àtomo d'idrògeno ëd prima as gionta ël termo costant $-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$. Ël gionté un termo costant a l'hamiltonian-a a càmbia nen j'autofonsion, mentre sto termo as gionta a j'autovalo. Dal moment che as trata d'un termo negativ, j'autovalor dl'energìa a calo. A l'é coma se l'eletron a atirèissa ij doi proton. Si'efét però a l'é contrastà da l'arbut fra ij doi proton che a l'han la caria dl'istéss srgn. An prima aprossimassion sti doi efét as compemso, contut che, na sconda aprossimassion a daga na legera atrassion,

Proton che a condivido l'eletron

Le doe fonsion d'onda Ψ_S e Ψ_D, che a dëscrivo l'eletron antorna al proton dë snistra e antorna a col ëd drita, a son istesse e a l'han j'istéss autovalor. Na qualonque combinassion linear Ψ ëd coste autofonsion a l'é ancora na autofonsion, con jë stéss valor dl'energìa.

$$\Psi = a\Psi_S + b\Psi_D$$

Costa a l'é l'aprossimsssion la pì sempia për dëscruve j0orbitaj molecolar ëd H_2^+, vis-a-dì jë stat dlCosta fonsion a peul arpresenté jë stat andova l'eletron a l'è condividù dai doi proton ant na manera che a dipend da la sernìa dij doi coeficent a e b, che i suponoma reaj.. A venta però noté che ij doi coeficsnt a e b a son nen andipendent, dal moment che a venta 'dcò che a sia sodisfàita la condission ëd normalisassion dla Ψ: i dovoma avèj "ùnich eletron antorna a ik goi proton. Dal moment che le fonsiom d'onda Ψ_S e Ψ_D a so normalisà e donca ël mòdul ëd sà quadrùa val 1, i l'avroma che.

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = a^2 + b^2 + 2ab\Psi_S\Psi_D = 1$$

Sodisfàita sta condission, dal moment che le costant a son doe, a resta 'ncora na condission da podèj amposté an manera lìbera,i podoma amposté. pe'esempi, ël rapòrt b/a.

Ël prim cas d'anteresse che i consideroma a l'é col andova $a = -b$. Sto cas a l'é dit "***antisimétrich***" rispét ëd mesarìa fra ij doi proton . An sto cas, le doe fonsiob d'onda a son idèntiche, ma con segn contrari. Sòn a l'é un cas possìbil camd le fonsion d'onda a son an "***oposission ëd fase***".

Lë scond cas d'anteresse a l'é, natural, col amdova $a = b$. Sto cas a l'é dit "s***inétrich***" rispét al pian ëd mesarìa, e le doe fonsion d'onda a son istesse e con l'istéss segn.

Fasend cont pì precis, ma an sto cas ëdcò për rasom ëd simetrìa, e suponend sempe ij doi orbitaj atòmich a livél fondamental, e donca con jë stéssi nùmer quàntich, as arcavo doi orbitaj molecolar possìbij

$$\Psi_g(\vec{r}) = c_g\left[\Psi_S(\vec{r}) + \Psi_D(\vec{r})\right] \quad ; \quad \Psi_u(\vec{r}) = c_u\left[\Psi_S(\vec{r}) - \Psi_D(\vec{r})\right]$$

andova, second le convension ch'as deuvro, la litra g a ìndica l'orbiyal pari, e la litra u a ìndica l'orbital dìspari.

A coste equassion as peulo apliché le condission ëd normalisassion, për determiné ël valor dle costant-An figura 26 i l'oma arportà n'arferiment indicativ, relativ al livél fondamental(autofonsion dël livél 1s), andova ant la part **A)** i l'oma arpresentà l'autofonsion dl'eletron 1s antorna a un proton cand l'àutr proton a l'é lontan, mentre la probabilità ëd trové l'eletron (nen arportà an figura) a l'ha n'anduraa dl'istéss tipo. Ant la part **B)** i vardoma l'autofonsion Ψ_g (sempe për na dàita distansa R fra ij proton) e la densità ëd probabilità $|\Psi_g|^2$ për la posission dl'eletron. An sto cas ls probabilità ëd trové l'eletron fra ij proton a l'é àuta, e an costa posission l'eletron a fà da scherm a la cària positiva dij proton e a je tira vers chièl, e sòn a càpita 'dcò ant la situassion média dle possìbij posission (i l'oma vist che mentre ël proton a fà në spostament pen-a apressiàbil, l'eletron a fà na senten-a "d'òrbite") . Ant la part **C)** ëd figura a l'é arpresentà l'autofonsion Ψ_u e 'dcò ambelessì la la densità ëd probabilità $|\Psi_u|^2$ për la posission dl'eletron. As nòta sàbit che an sël pian ëd mesarìa , normal a la riga drita che a uniss ij doi proton, a-i é gnun-e probabilità ëd trovè l'eletron. An costa situassion l'eletron a l'ha nen la possibilità ëd fé da scherm eficent fra ij doi proton.

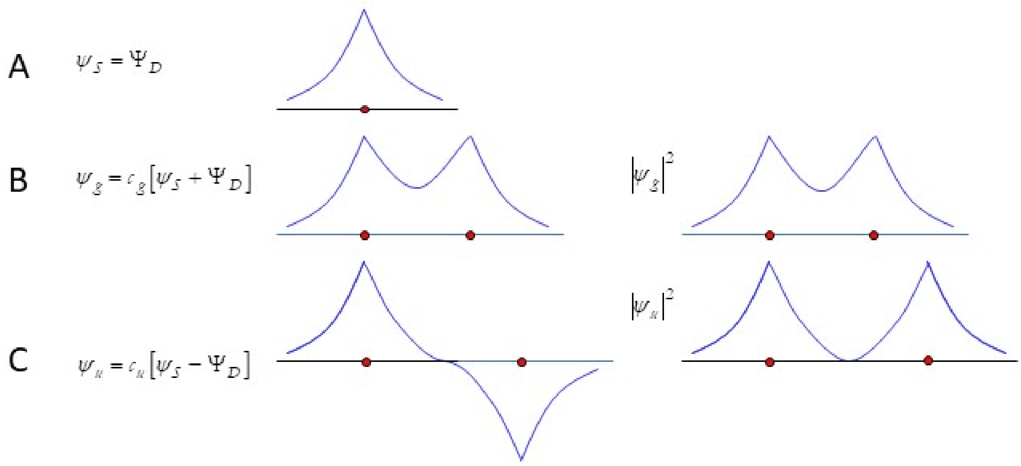

Figura 26 - Autofonsion për lë stat fondamental për ël jon molecolar d'idrògeno.

I l'oma vist che la distansa fra ij proton R a l'é un paràmeter an coste autofonsion. I l'oma 'dcò vist che cand la distansa R fra ij proton a l'é gròssa, am prima aprossimassion l'energ'a dël sistena a l'é cola dl'eletron antorma a un proton, che ant lë stat fondamental $1s$ che sì i considerona, a val 13,6 eV .Is arferima adéss a distanse R che, secon lòn ch'i l'oma vist prima, a condento la comdivisiun dl'eletron.

Mentre ant lë stat Ψ_g la novila ëd probabilità dla presens dl'eletron a tira ij doi proton a avzinésse, ant lë stat Ψ_u nen mach l'eletron a scherma nen l'arbut coulombian, ma a giuta a separé ij proton.

Coma consegoensa i l'avroma che për un dàit R , l'energìa mìnima socià a lë stat fondamental për l'autofonsion dìspari Ψ_u , energìa che sì i ciamoma $E_u(R)$, a l'é sempe pì àuta -ed cola relativa a l'istéss ëstat dl'àtomo d'idrògeno isolà (sistema àtomo-proton dissocià), energìa che sì i ciamoma E_{1s} . An manera smijanta l'energìa mìnima socià a lë stat fondamental për l'autofonsion pari Ψ_g , energìa che sì i ciamoma $E_g(R)$, a l'é sempe pì bassa ëd E_1 , ma an sto cas mach fin-a a na dàita mira. An efét , man man che R as arduv, l'eletron a ven "confinà " anr ne spassi pì ciy e a aumenta soa energìa cinética, mentre l'arbut coulombian dij doi proton a l'é pì nen schermà a basta.

Acénn a l'aprossimassion variassional dlë stat fondamental

An figura 27 i arportoma ël gràfich ëd coste fonsion. La figura a l'é giusta indicativa e ij valor arportà a son coj sperimentaj. Costi valor a cobio bin con ël càlcol teòrich precis (che a peul pì nen esse fàit për sistema pì complëss), mentre a-i son un pòch ëd diferensefra ij cont precis e l'aprossimassion che i lìoma trayà ambelessì.

I l'oma vist che për oten-e l'autofonsion dl'orbital molecolar ant lë stat fondamental, i l'oma dovrà na combinassion linear $\Psi = a\Psi_S + b\Psi_D$ dj'orbitaj atòmich a lë stat fondamental- Sta manera ëd procede a l'é dita "***sprossimassion LCAO***", (dal moment che ant l'albiònich barbàrich che as costuma al dì d'ancheuj a som-a giusta ***L***inear ***C***ombination (of) ***A***tomic ***O***rbitals. L'energìa dlë stat fondamental calcolà an costa aprossimassion a rest5a un pòch pì àuta ëd cola misurà da na mira sperimental,

L'energìa a dipend, ant le semplificassion ch'i l'oma suponù, dal rapòrt a/b e da la distansa R fra ij doi proton. I sercoma la combinassion ed costi paràmeter che a 'òrta a un mìnim dl'energìa Ël !***metod variassional*** " a l'é col andova as serca la situassion caraterisà dal fàit che infinitésime variassion dij paràmeter a/b e R a dan nen variassion dl'energìa..

Për trové costa situassion e valuté ël valor dl'energìa. la manera ëd procede a l'é parte dal serché ël valor medi dl'energìa coma valor spetà dl'hamiltonian., con la fonsion d'onda ch'i l'oma suponù:-a

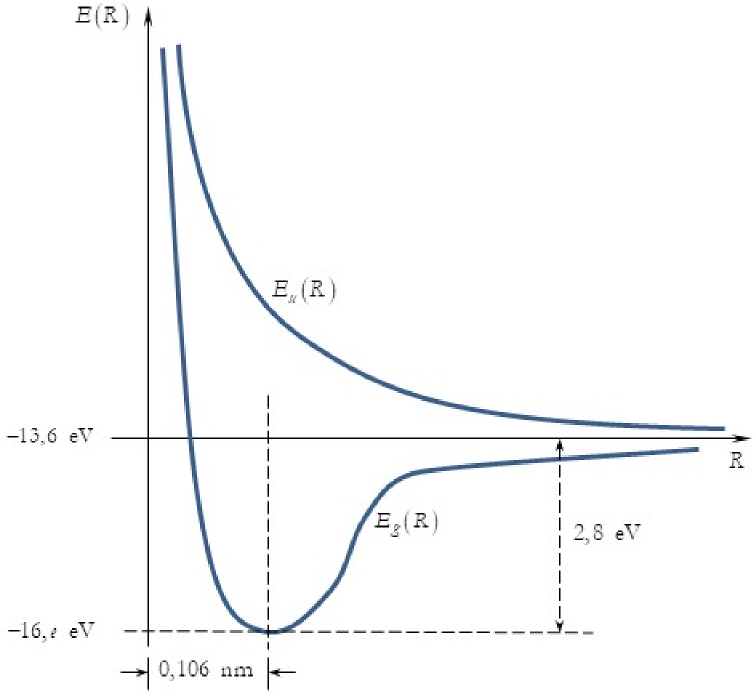

Figura 27 - Energìe dl'eletron ant ël jon molecolar d'idrògeno (stat fondamental . dòit sperimentaj

$$\langle E\rangle = \left\langle a\Psi_S + b\Psi_D\middle|\hat{H}\middle|a\Psi_S + b\Psi\right\rangle$$

Costa espression a peul esse svilupà e semplificò tnisend cont che le fonsion Ψ_S e Ψ_D a son autofonsion normalisà dl'àtomo d'idrògeno, e che nòstra fonsion d'omda $\Psi = a\Psi_S + b\Psi_D$ a venta che a sodisfa a la relassion ëd normalisassion $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$. Con l'espressiom dl'energìa spetà che as treuva, as serca el pont stassionari ëd mìnim, magara an manera numérica, rispét a variassion dël rapòrt a/b e dla distansa R.

Arzultà

As treuva che l'energ'a a l'é mìnima cand ***a = b***, e për na distansa ***R = 1,32 Å (= 0,132 nm)*** ciamà ***"longhëssa dl'anliura"***. Ël valor dl'energìa dàit da sto procediment a l'é ***-15,37 eV***, vis-a-dì ***1,77 eV*** pì bass dl'energìa dl'eletron ant lë stat fondamental dl'àtomo d'idrògeno con lë scond proton lontan. Sta diferensa a l'é donca l'energìa ëd dissociassiondël jon molecolar d'idrògeno amt l-e stat fondamental.

Stìaprossimassion a spiega bin ël mecanism dl'anliura fra j'àtomo an molécole biatòmiche con doi atomo istéss, ma a l'é nen vàire precis, com as peul vëdde an figura 27, andova a son arportà ij valor che as peulo misuré da na mira sperimental.

Un procediment rigoros, che an sto cas a peul ancora esse aplicà, a pòrta a d'arzultà motobin pì davzin ai dàit sperimentaj. Ant la taela sì soya i arportoma costi arzultà-

metodo	*distansa fra proton*	*energìa livel fondamental*	*energìa -ed dissociassion*
LCAO	***1,32 Å***	***-15,37 eV***	***1,77 eV***
sperimrntal	***1,06 Å***	***-16,25 eV***	***2,65 eV***
analìtich	***1,18 Å***	***-16,39eV***	***2,79 eV***