

Operatore posizione

$$\vec{r} \Rightarrow \hat{\vec{r}} = \vec{r} .$$

Operatore impulso

$$\vec{p} \Rightarrow \hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla} .$$

Operatore vettore d'onda

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \Rightarrow \hat{\vec{k}} = -i\vec{\nabla} .$$

Operatore energia cinetica

$$T = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta . = -\frac{\hbar^2}{2m} [\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}] .$$

Operatore hamiltoniano (o energia totale)

già visto nella equazione di Schrodinger

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}).$$

Operatore momento angolare

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \Rightarrow \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \vec{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla}).$$

$$\hat{\vec{L}} = \hat{L}_x \vec{i} + \hat{L}_y \vec{j} + \hat{L}_z \vec{k}$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

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

ESEMPI DI PARENTESI DI COMMUTAZIONE DI OPERATORI QUANTISTICI

$$[r_i, r_j] = 0 \quad i, j = x, y, z$$

$$[p_i, p_j] = 0 \quad i, j = x, y, z$$

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad i, j = x, y, z$$

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

$$[L_x, r_y] = i\hbar r_z$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

$$[L_x, p_y] = i\hbar p_z$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x$$

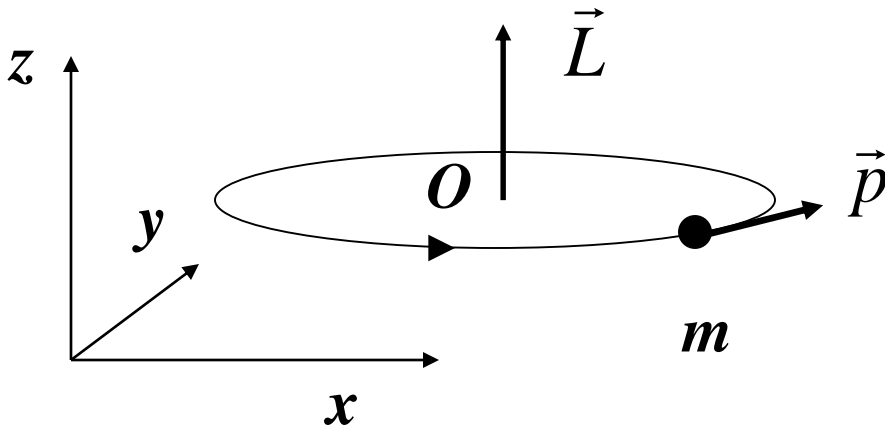
$$[L^2, L_i] = 0 \quad i = x, y, z$$

$$[L_i, r^2] = 0, \quad [L_i, p^2] = 0 \quad i = x, y, z$$

EQUAZIONE DI SCHRODINGER STAZIONARIA

- il problema del rotore rigido quantistico;
il momento angolare quantistico.

Rotore rigido



Il momento angolare \mathbf{L} di una particella di massa m e quantità di moto \mathbf{p} che ruota sul piano xy intorno ad un punto fisso O con raggio R vale

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

La grandezza fisica può essere trasformata in un operatore quantistico con la sostituzione

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \vec{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla})$$

Consideriamo il momento d'inerzia I del sistema rispetto all'asse di rotazione.

Classicamente scriveremo l'energia del sistema

$$E = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I}$$

L'operatore hamiltoniano del sistema visto come quantistico vale

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \frac{\hat{L}^2}{I}$$

\hat{L}^2 operatore quadrato del momento angolare.

L'equazione di Schrodinger stazionaria, agli autovalori di H , è

$$\hat{H}\Psi = \frac{1}{2} \frac{\hat{L}^2}{I} \Psi = E\Psi$$

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \vec{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla})$$

$$\hat{\vec{L}} = -i\hbar \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \frac{d}{dx} & \frac{d}{dy} & \frac{d}{dz} \end{vmatrix}$$

Quindi, il momento angolare in coordinate cartesiane

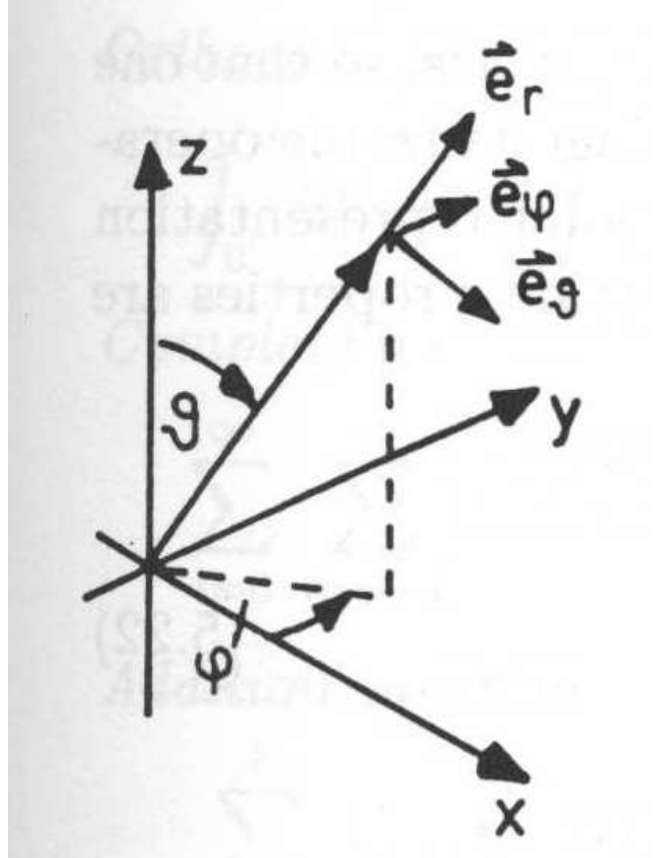
$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{d}{dz} - z \frac{d}{dy} \right)$$

$$L_y = -i\hbar \left(z \frac{d}{dx} - x \frac{d}{dz} \right)$$

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{d}{dy} - y \frac{d}{dx} \right)$$

$$\hat{\vec{L}}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

In coordinate polari



$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}$$


Ritornando all'equazione di Schrodinger

$$\hat{H}\Psi = \frac{1}{2} \frac{\hat{L}^2}{I} \Psi = E\Psi \qquad \hat{L}^2\Psi = 2IE\Psi = \lambda\Psi$$

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \cdot \Psi = \lambda\Psi$$

Si può dimostrare che la soluzioni sono delle funzioni particolari dette funzioni sferiche:

$$\Psi(\theta, \varphi) = \Psi_{ml}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_m^l(\cos \theta) e^{im\varphi}$$



Funzioni associate ai
polinomi di Legendre

Gli **autovalori** λ valgono: $\lambda = \hbar^2 l(l+1)$

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{con} \quad -l \leq m \leq l$$

$$\hat{L}^2 \Psi_{ml} = \hbar^2 l(l+1) \Psi_{ml}$$

$$\hat{L}_z \Psi_{ml} = m\hbar \Psi_{ml}$$

Ricordando che

$$2IE = \lambda$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

IL PROBLEMA DEL ROTORE RIGIDO QUANTISTICO

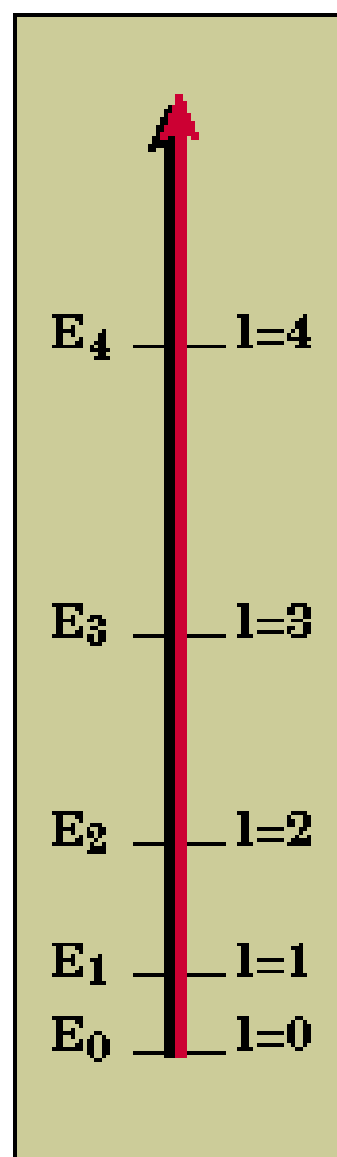
Consideriamo un sistema in grado di ruotare intorno ad un asse z e poniamo che sia I il suo **momento d'inerzia**. Classicamente esso può ruotare con una qualsiasi velocità angolare $d\theta / dt \equiv \omega$, quindi la sua energia $E(\omega) = L^2 / (2I)$ è positiva e può assumere qualsiasi valore. $L = I\omega$ è il corrispondente momento angolare.

Risolvendo l'equazione di Schrödinger stazionaria, si ottiene che, nel caso quantistico, sono possibili solo gli autovalori (livelli d'energia):

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \text{ dove } \hbar \equiv h / 2\pi, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

La costante di Planck \hbar ha le dimensioni del momento angolare. In effetti, il valore $\hbar^2 l(l+1)$ è, in meccanica quantistica, il quadrato del momento angolare. l è il numero quantico rotazionale mentre l'intervallo che separa due livelli consecutivi è $E_l - E_{l-1} = l \hbar^2 / I$.

**LIVELLI
ENERGETICI
DEL
ROTATORE
LIBERO**



IL MOMENTO ANGOLARE QUANTISTICO

Dalla quantizzazione dell'energia del rotatore rigido, si deduce che lo stesso momento angolare è quantizzato. Usando a fondo il formalismo della meccanica quantistica si ottiene che non solo l'intensità L^2 del momento angolare è quantizzata:

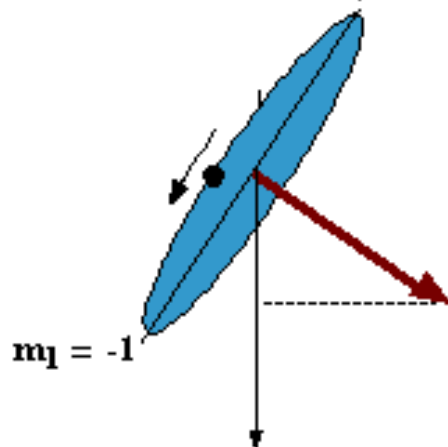
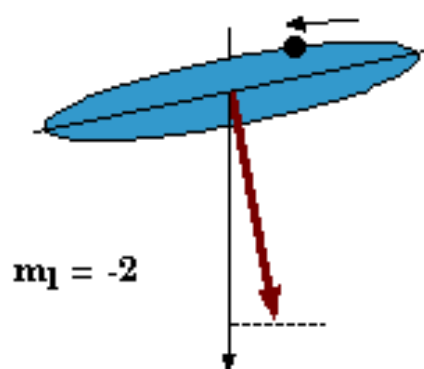
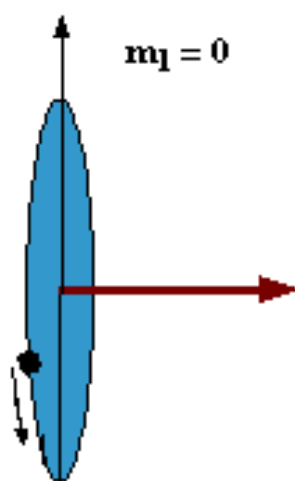
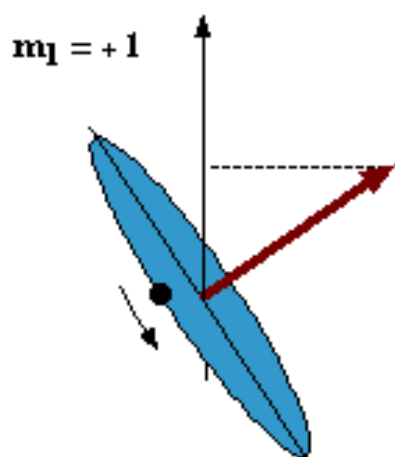
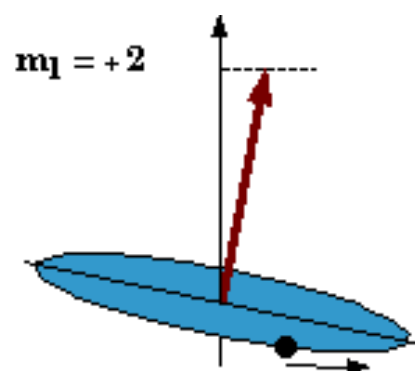
$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

ma che lo è anche l'orientazione del momento angolare nello spazio. Fissato l , che rappresenta l'intensità del momento angolare, l'orientazione del momento angolare, lungo l'asse z , può assumere solo uno dei seguenti $(2l+1)$ valori:

$$M_z = \hbar m_l \quad \text{dove} \quad m_l = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l$$

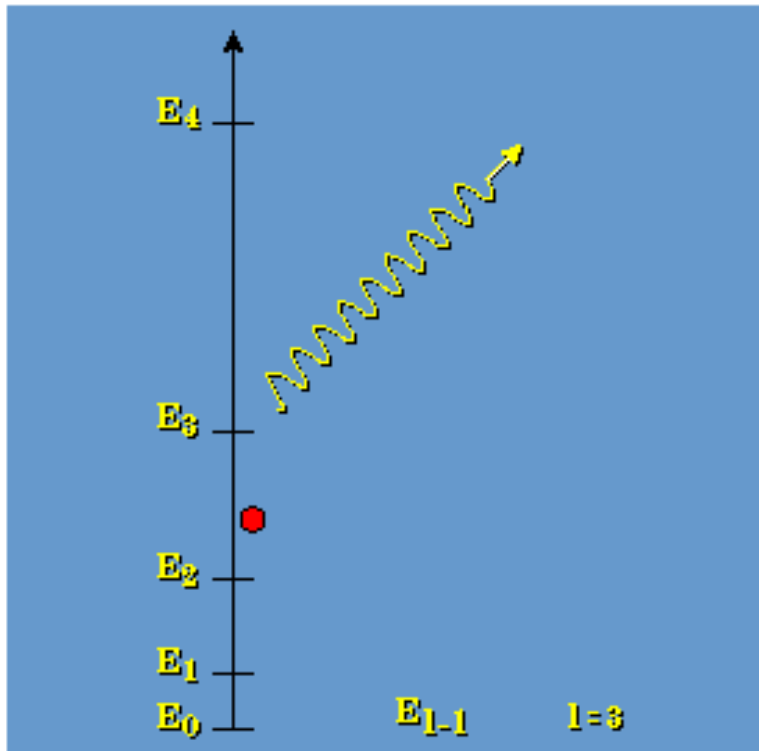
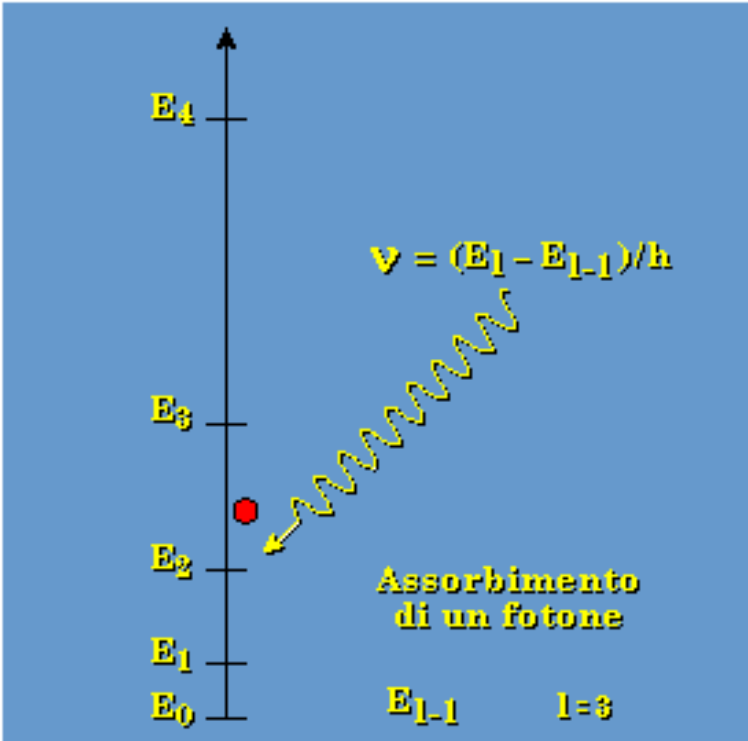
Il rotatore quantistico descrive le proprietà rotazionali delle molecole: definito l , ossia l'autovalore dell'energia, lo stato quantico del rotatore può quindi essere uno qualsiasi dei $2l+1$ stati che corrispondono alle possibili orientazioni spaziali del momento angolare. Si dice allora che il livello E_l è $2l+1$ degenere:

$$g(E_l) = 2l+1$$



ORIENTAZIONI
PERMESSE DEL
MOMENTO
ANGOLARE
PER $l = 2$

L'interazione con la radiazione elettromagnetica può indurre transizioni fra due livelli rotazionali consecutivi:



ESERCIZIO

Una particella di massa $m = 10^{-30} \text{ kg}$ e carica $Q = 10^{-19} \text{ C}$ è messa in rotazione intorno ad un punto ad un raggio fisso $R = 1 \text{ nm}$.

Determinare:

La legge quantistica che determina le energie di rotazione;

la frequenza dell'onda e.m. emessa quando il sistema passa dal secondo livello eccitato al livello fondamentale.

($h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)

$$- E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I}$$

op. quant. \hat{L}^2 ha autoval. $L^2 = l(l+1)\hbar^2$

$$I = m R^2 = 2 \cdot 10^{-43} \text{ kg m}^2$$

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \omega R = \sqrt{\frac{l(l+1)\hbar^2}{I m}}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2E}{I}} = \frac{v}{R} = \sqrt{\frac{l(l+1)\hbar^2}{I R^2}}$$

- eu. min. $l=0$ $E_0 = 0$

eu. secondo av. $l=2$ $E_2 = \frac{2(2+1)\hbar^2}{2I} = 1,65 \cdot 10^{-14} \text{ J} \approx 10^{-6} \text{ eV}$

$$- h\nu = c \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = 2\pi \frac{\hbar c}{h\nu} = 2\pi \frac{\hbar c}{E_2 - E_0}$$

$$\lambda = 1,2 \mu\text{m}$$

Roti rotazionali e assorbimento e.m.



$$I = 2m_p \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 0.8 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} = l(l+1) 0.68 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$l=0 \rightarrow l=1 \quad \Delta E = h\nu \Rightarrow \lambda = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

Transizioni da di idrogeno H

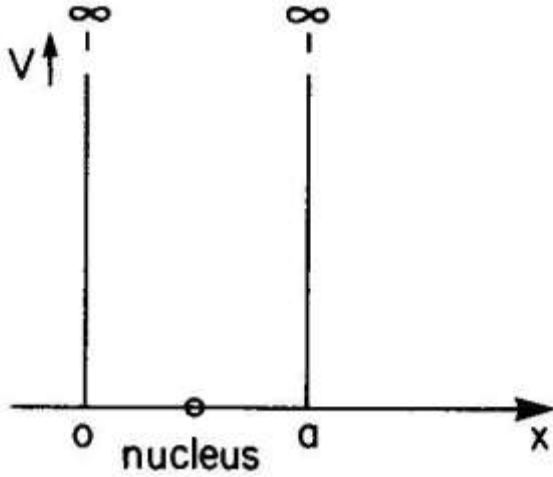
$$E = - \frac{Z^2 e^4 m_e}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 130 \text{ nm}$$

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$n_2 > n_1$

LA PARTICELLA IN UNA BUCA DI POTENZIALE (LA PARTICELLA LEGATA)

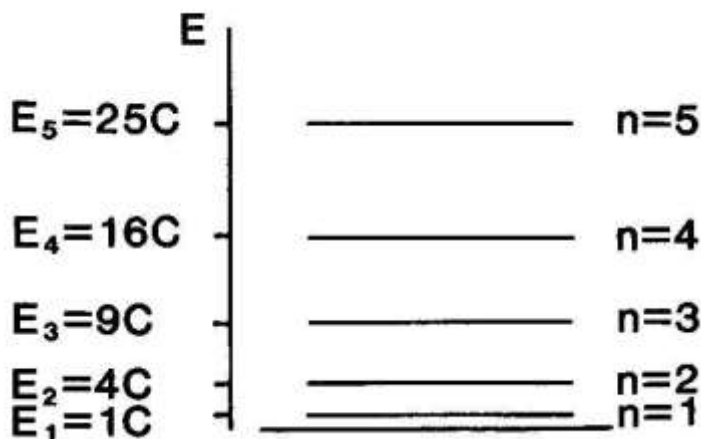


$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

$$\Psi(x) = Ae^{i\alpha x} - Ae^{-i\alpha x}$$

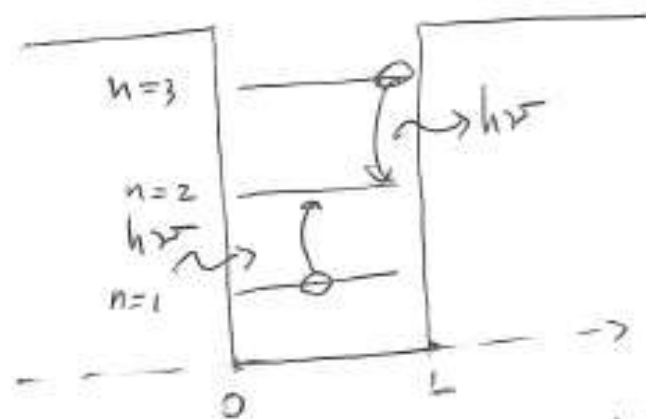
$$\Psi_n(x) = 2i\sqrt{\frac{1}{2a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



$$C = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Emission/Assignment on e.m.



$$E = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{L^2 2m}$$

$$\lambda \approx c \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$h\nu = E_2 - E_1 = hc/\lambda = (n_2^2 - n_1^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{L^2 2m}$$

$$\lambda = \frac{4m c L^2}{\pi \hbar (n_2^2 - n_1^2)}$$

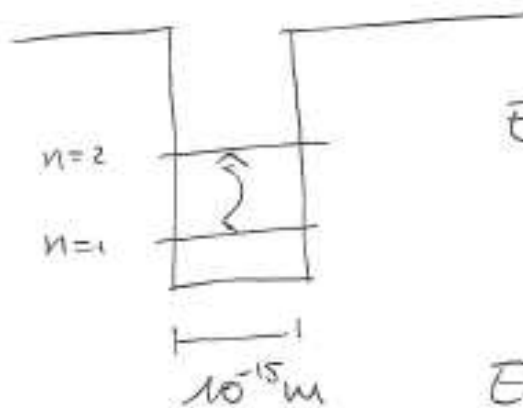
• 1 eV in $5 \text{ \AA} = L \quad \lambda = 250 \text{ nm} \quad n=1 \rightarrow n=2$

- Calcolare la luce che emette $\lambda = 500 \text{ nm}$
x elui in transizione $n_2 = 2 \rightarrow n_1 = 1$

$$\lambda = \frac{4\pi m c L^2}{\pi \hbar (n_2^2 - n_1^2)}$$

$$L^2 = \frac{\pi \hbar (n_2^2 - n_1^2) \lambda}{4\pi m c} \Rightarrow L = 0.67 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 0.67 \text{ nm}$$

- Protoni in nucleo



$$E = \hbar^2 \frac{\pi^2 L^2}{L^2 2m_p}$$

$$E = 2.95 \cdot 10^{-11} n^2 \text{ J}$$

$$\Delta E = (2^2 - 1^2) 2.95 \cdot 10^{-11} \text{ J} = 8.85 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

$$\Delta E = \frac{8.85 \cdot 10^{-11}}{1.6 \cdot 10^{-19}} \text{ eV} = 5.53 \cdot 10^8 \text{ eV} = 0.55 \text{ GeV}$$

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow \lambda = 2 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

EQUAZIONE DI SCHRODINGER STAZIONARIA

- Equazione di Schrodinger stazionaria;
 - * l'oscillatore armonico quantistico

FACOLTATIVO

L'OSCILLATORE ARMONICO QUANTISTICO UNI-DIMENSIONALE

Consideriamo una particella di massa m soggetta ad un potenziale di tipo elastico $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$

L'hamiltoniana è

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$$

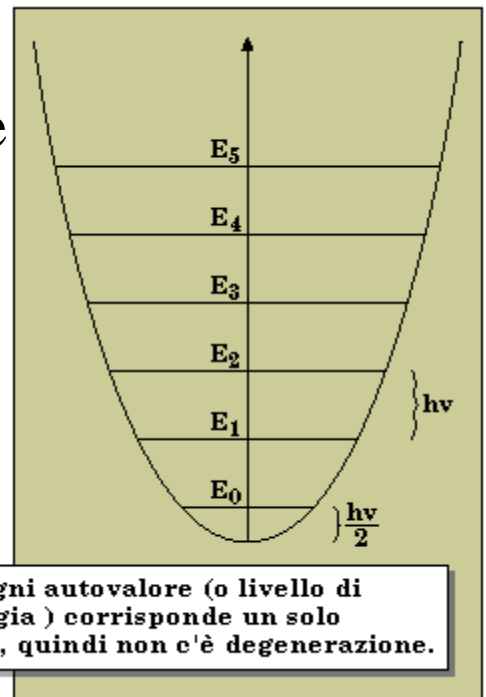
L'operatore hamiltoniano di questo sistema, detto oscillatore armonico quantistico, vale

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

L'equazione di Schrodinger stazionaria agli autovalori dell'energia è

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\Psi = E\Psi$$



$$-\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left(\frac{m}{\hbar^2} kx^2 - \frac{2m}{\hbar^2} E \right) \Psi = 0$$

Questa equazione differenziale ha come soluzione (autofunzioni):

$$\Psi(\xi) = H(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x;$$

e come in meccanica classica $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

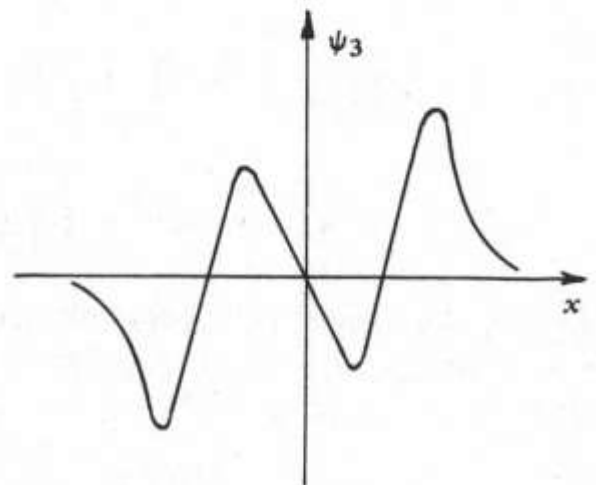
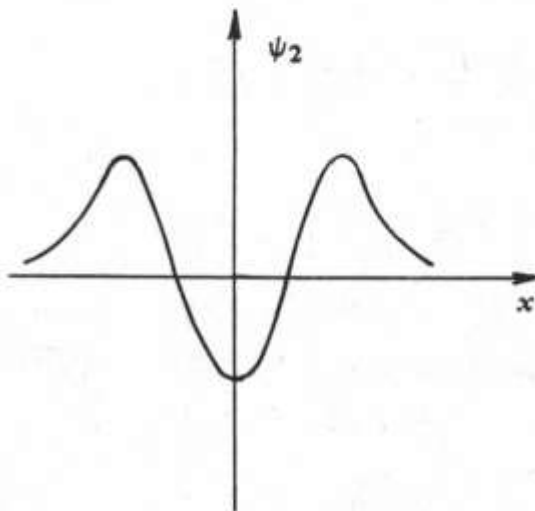
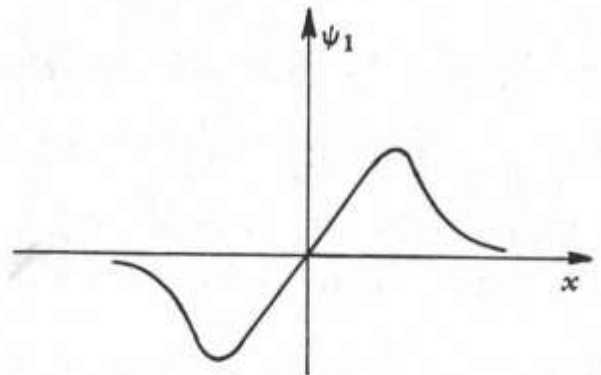
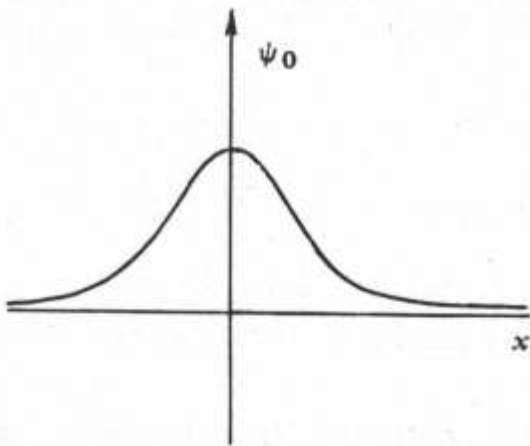
$$H(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-\xi^2} \quad n=0,1,2,\dots$$

sono detti polinomi
di Hermite.

I valori degli autovalori dell'operatore hamiltoniano, cioè i livelli energetici ammessi all'oscillatore sono:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad n = 0,1,2,\dots$$

In figura è riportato l'andamento delle funzioni d'onda dell'oscillatore armonico uni-dimensionale per $n=0,1,2,3$.



In conclusione:

ogni stato quantistico di un oscillatore armonico è determinato dall'autofunzione $\Psi_n(\mathbf{x})$ e dal numero quantico n .

L'energia non può variare nel continuo (come nel caso classico) ma può solo avere valori discreti dipendenti da un indice intero n .

Tra due livelli energetici adiacenti ammessi dipendenti dagli indici interi n e $n+1$ abbiamo un salto energetico

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$$

Quindi l'oscillatore armonico può cambiare stato solo assorbendo o emettendo quanti di energia pari a $\hbar\omega$.

Proviamo a risolvere il problema dell'oscillatore armonico quantistico usando l'algebra degli operatori quantistici.

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\Psi = E\Psi$$

ricordiamo che $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

ci dà la frequenza di oscillazione classica

Costruiamo gli operatori

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)$$

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)$$

Ricordando la definizione dell'operatore di quantità di moto

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + i \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p}_x \right)$$

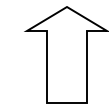
$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - i \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p}_x \right)$$

Si ottiene

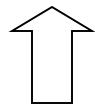
$$\hat{a}\hat{a}^+ = \frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + \frac{1}{2m\hbar\omega} \hat{p}_x^2 + \frac{i}{2\hbar} (\hat{p}_x x - x \hat{p}_x)$$

$$\hat{a}\hat{a}^+ = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right) + \frac{i}{2\hbar} [\hat{p}_x, x]$$

ma



\hat{H}



$$[\hat{p}_x, x] = \frac{\hbar}{i}$$

$$\hat{a}\hat{a}^+ = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}$$

si può verificare che

$$\hat{a}^+ \hat{a} = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

cioè

$$\hat{H} = \left(\hat{a}\hat{a}^+ - \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \hat{H} = \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

Quindi l'equazione di Schrodinger dell'oscillatore

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

può assumere le due forme

$$(1) \quad \left(\hat{a}\hat{a}^+ - \frac{1}{2} \right) \Psi(x) = \frac{E}{\hbar\omega} \Psi(x)$$

oppure

$$(2) \quad \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \Psi(x) = \frac{E}{\hbar\omega} \Psi(x)$$

Se moltiplichiamo (1) da sinistra per \hat{a}^+

$$\hat{a}^+ \left(\hat{a}\hat{a}^+ - \frac{1}{2} \right) \Psi(x) = \frac{E}{\hbar\omega} \hat{a}^+ \Psi(x)$$

$$\left(\hat{a}^+ \hat{a}\hat{a}^+ - \frac{1}{2} \hat{a}^+ \right) \Psi(x) = \frac{E}{\hbar\omega} \hat{a}^+ \Psi(x)$$

$$\left(\hat{a}^+ \hat{a} - \frac{1}{2}\right) \hat{a}^+ \Psi(x) = \frac{E}{\hbar \omega} \hat{a}^+ \Psi(x)$$

Sommando ad ambo i membri $\hat{a}^+ \Psi(x)$

$$\left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2}\right) \hat{a}^+ \Psi(x) = \frac{(E + \hbar \omega)}{\hbar \omega} \hat{a}^+ \Psi(x)$$

Confrontando il risultato con l'equazione di Schrodinger nella forma (2)

$$\left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2}\right) \Psi(x) = \frac{E}{\hbar \omega} \Psi(x)$$

si deduce che se $\Psi(x)$ è l'autofunzione

con autovalore $\frac{E}{\hbar \omega}$

$\hat{a}^+ \Psi(x)$ è l'autofunzione
con autovalore $\frac{(E + \hbar \omega)}{\hbar \omega}$

Se moltiplichiamo (2) a sinistra per \hat{a}

$$\hat{a} \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \Psi(x) = \frac{E}{\hbar \omega} \hat{a} \Psi(x)$$

$$\left(\hat{a} \hat{a}^+ + \frac{1}{2} \right) \hat{a} \Psi(x) = \frac{E}{\hbar \omega} \hat{a} \Psi(x)$$

Sottraendo da ambo i membri $\hat{a} \Psi(x)$

$$\left(\hat{a} \hat{a}^+ - \frac{1}{2} \right) \hat{a} \Psi(x) = \frac{(E - \hbar \omega)}{\hbar \omega} \hat{a} \Psi(x)$$

Confrontando con (1)

$$\left(\hat{a} \hat{a}^+ - \frac{1}{2} \right) \Psi(x) = \frac{E}{\hbar \omega} \Psi(x)$$

si deduce che se $\Psi(x)$ è l'autofunzione
con autovalore $\frac{E}{\hbar\omega}$

$\hat{a}\Psi(x)$ è l'autofunzione
con autovalore $\frac{(E - \hbar\omega)}{\hbar\omega}$

Determiniamo adesso tutti gli autovalori
e le relative autofunzioni dell'oscillatore quantistico.

Se chiamo $\Psi_0(x)$ l'autofunzione associata
all'autovalore di energia minore $E_0 > 0$

deduco che $\hat{a}\Psi_0(x) = 0$ altrimenti
avrei autostati ad energia più bassa $\frac{(E_0 - \hbar\omega)}{\hbar\omega}$

Quindi dall'equazione

$$\left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \Psi_0(x) = \frac{E_0}{\hbar \omega} \Psi_0(x)$$

ottengo $\frac{1}{2} \Psi_0(x) = \frac{E_0}{\hbar \omega} \Psi_0(x)$

La minima energia vale $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$

Con l'operazione $\hat{a}^+ \Psi_{n-1}(x) = \Psi_n(x)$ ottengo tutte le autofunzioni e gli autovalori sono

$$E_n = (E_{n-1} + \hbar \omega)$$

\hat{a}^+ è l'operatore di creazione

Mi permette di creare tutti gli autostati crescendo in energia a partire dal fondamentale.

Con l'operazione $\hat{a}\Psi_n(x) = \Psi_{n-1}(x)$ ottengo tutte

le autofunzioni e gli autovalori sono

$$E_{n-1} = (E_n + \hbar\omega)$$

\hat{a} è l'operatore di annichilazione

Mi permette di creare tutti gli autostati decrescendo in energia.

ricordando $\hat{a}\Psi_0(x) = 0$

con
$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right)$$

$$\hat{a}\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right) \Psi_0 = 0$$

Questa semplice equazione differenziale ha soluzione

$$\Psi_0(x) = Ae^{-\frac{y^2}{2}} \quad y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

Da cui posso generare tutte le autofunzioni

$$\Psi_1(x) = \hat{a}^+ \left(Ae^{-\frac{y^2}{2}} \right) \quad E_1 = \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar \omega$$

$$\Psi_2(x) = \hat{a}^+ \hat{a}^+ \left(Ae^{-\frac{y^2}{2}} \right) \quad E_2 = \left(\frac{1}{2} + 2 \right) \hbar \omega$$

e così via

APPLICAZIONE

EQUAZIONE DI SCHRODINGER STAZIONARIA

- Equazione di Schrodinger stazionaria:
la molecola biatomica in una buca di
potenziale a pareti infinite → il problema del calore
specfico dell'idrogeno

CALORI SPECIFICI

La termodinamica classica per un sistema, costituito da un grande numero di molecole con atomi connessi l'un l'altro da legami elastici in equilibrio termodinamico alla temperatura T , scrive (attraverso il Teorema di equipartizione dell'energia) l'energia interna media $\langle U \rangle$ come:

$$\langle U \rangle = N \left[\frac{1}{2} kT \right]$$

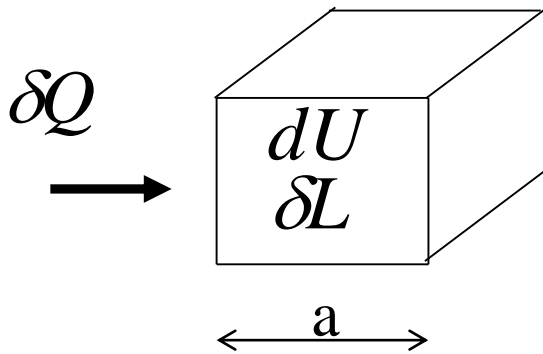
k costante di Boltzmann, N numero di gradi di libertà traslazionali, rotazionali e vibrazionali della singola molecola.

N corrisponde anche al numero di termini quadratici nella espressione dell'energia totale di una singola molecola.

La capacità termica a volume costante C_V del sistema vale:

$$C_V = \frac{d\langle U \rangle}{dT} = N \left[\frac{1}{2} k \right]$$

Valutiamo sperimentalmente la capacità termica di un mole di idrogeno. Cioè prendiamo un numero di Avogadro di molecole di idrogeno N_A e chiudiamole in un contenitore impermeabile messo in contatto con un termostato classico alla temperatura T .



Per 1 mole di H_2 in un contenitore rigido alla temperatura T

$$\delta Q = dU + \cancel{\delta L}$$

Il calore specifico molare vale

$$c_V = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

L'energia interna U corrisponde all'energia totale.
L'energia totale di una molecola contiene:

energia cinetica di traslazione
energia cinetica di rotazione
energia di legame tra i due atomi (elastica)

Per una molecola di idrogeno ci aspetteremo classicamente 3 gradi di libertà traslazionali, 2 gradi rotazionali e 2 gradi vibrazionali. Quindi per una mole $3N_A + 2N_A + 2N_A$ con N_A numero di Avogadro e quindi un calore molare a volume costante:

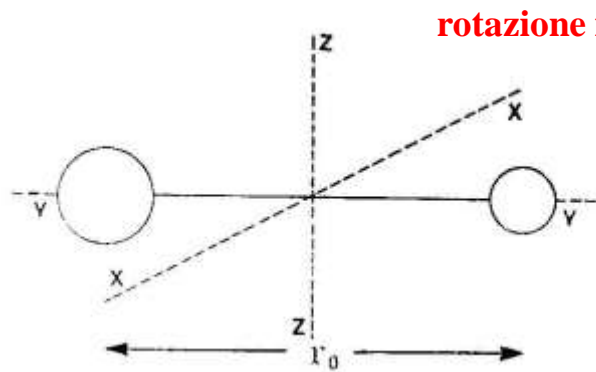
$$c_V = \frac{1}{2} k (3N_A + 2N_A + 2N_A) = \frac{7}{2} R$$

traslazione del centro di massa

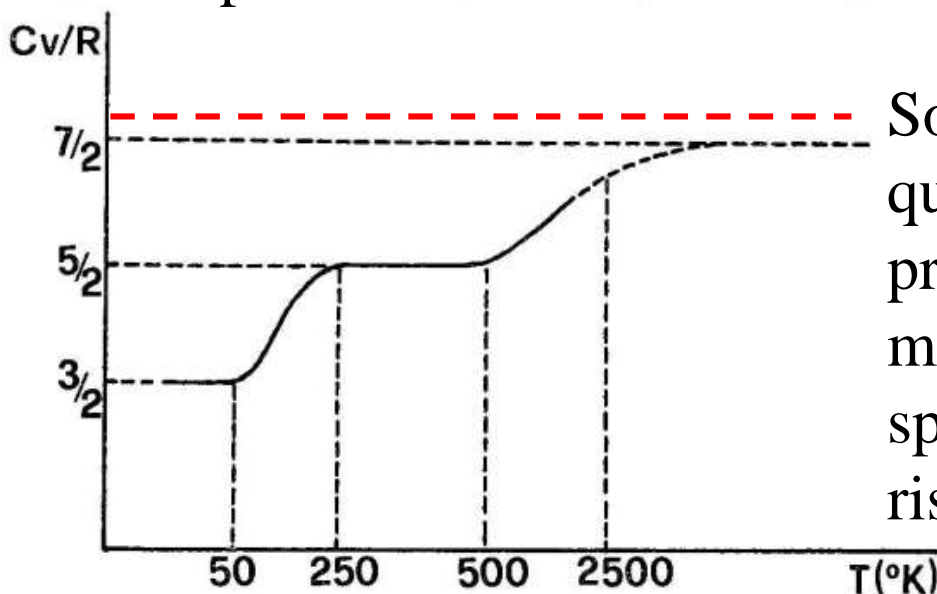
rotazione intorno asse x e z

oscillazione della distanza tra gli atomi

indipendente da T

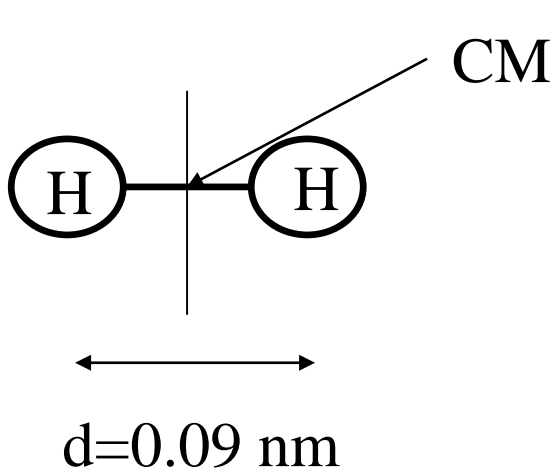


Invece, il dato sperimentale che rileviamo in funzione della temperatura:



Solo un modello quantistico delle proprietà della materia può spiegare il risultato.

Fig. 6.10.3. Andamento di C_v/R in funzione della temperatura per l'idrogeno. I valori di T sull'asse delle ascisse non sono in scala.



Modello:

Moto trasl. CM E_{TR}

Moto rotazionale intorno a CM E_{ROT}

Moto vibrazionale (legame elastico) E_{VIBR}

L'energia della molecola vale: $U = E_{TR} + E_{ROT} + E_{VIBR}$

Nel modello di una particella in una buca di potenziale abbiamo visto che

$$E_{TR} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

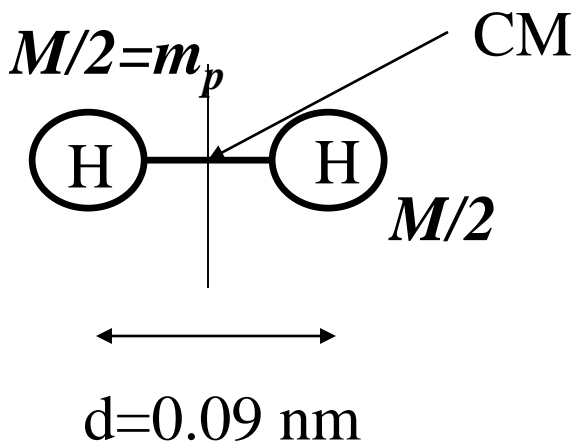
Nel modello dell'oscillatore di Plank e del rotore rigido abbiamo visto che

$$E_{VIBR} = j\hbar\nu; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \Rightarrow E_{ROT} = \frac{L^2}{2I} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I};$$

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

Supponiamo di estendere questo schema alla molecola di idrogeno. L'energia di una molecola di H_2 diventa



Modello:

Moto trasl. CM E_{TR}

Moto rotazionale intorno a CM E_{ROT}

Moto vibrazionale (legame elastico) E_{VIBR}

L'energia della molecola vale:

$$E = E_{TR} + E_{ROT} + E_{VIBR}$$

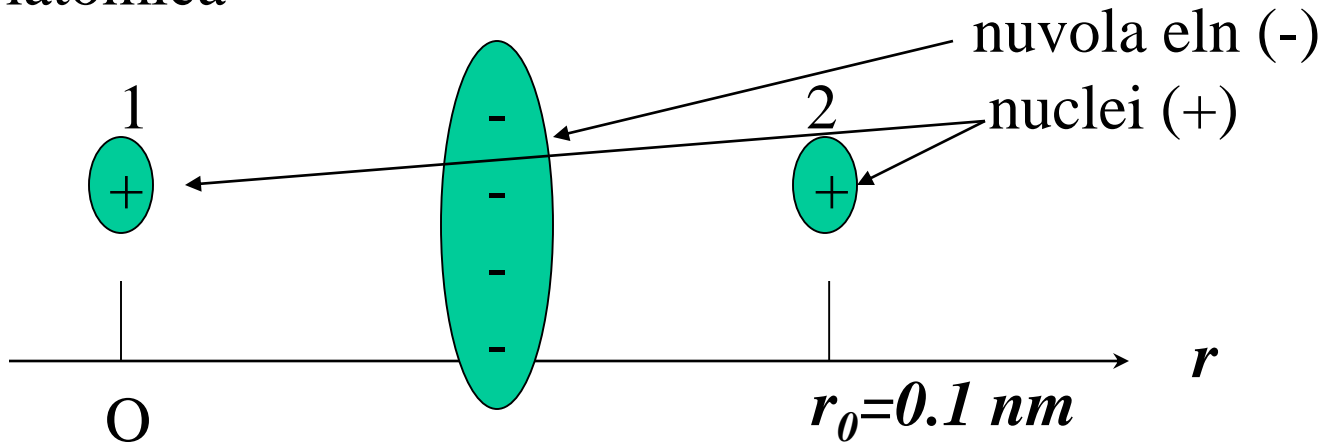
$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2} n^2 + \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) + j\hbar\omega$$

$$\text{con } I = M \left(\frac{d}{2} \right)^2 = 6.7 \cdot 10^{-48} \text{ kg } m^2$$

M massa molecola H₂

$$n=1,2,\dots \quad l=0,1,2,\dots \quad j=0,1,2,\dots$$

Calcoliamo adesso ω delle vibrazioni di una molecola biatomica



Sul nucleo 2 agisce la forza:

$$F(r) = F_+ - F_- \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}$$

con $F(r_0) = 0$

repulsione
tra nuclei

ipotesi di
interazione
nucleo-el.

$$F(r) \approx \frac{\partial F}{\partial r} (r - r_0) = -\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r_0^3} (r - r_0) = -k(r - r_0)$$

$$k = -\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r_0^3} \approx 4 \cdot 10^2 \frac{Nw}{m}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_{nucl.}}} \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \Rightarrow \nu \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{Dati: } \hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J s;} & e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\
 m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg;} & k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \\
 \epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m;} & m_p = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}
 \end{array}$$

Consideriamo che le pareti del contenitore in cui abbiamo collocato la mole di idrogeno siano un termostato classico costituito da gas monoatomico. L'energia media di agitazione di una molecola classica che costituisce le pareti del contenitore vale

$$\frac{3}{2}kT$$

A temperatura ambiente $kT_a = 6,2 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0.038 \text{ eV}$

atomi classici

T_0 temp. del gas
 $T_0 < T$

$3/2 kT$

E

$E + 3/2 kT$ energia max

parete alla temperatura T

E

traslazione

rotazione

vibrazione

*Energia sembra
variare nel
continuo*

$$E_{ROT} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

$$\Delta E_{l \rightarrow l+1} = \frac{(l+1)(l+2)\hbar^2}{2I} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

$$\Delta E_{\min} = \frac{(1)(2)\hbar^2}{2I} - \frac{(0)(1)\hbar^2}{2I}$$

$$E_{VIBR} = nh\nu$$

$$\Delta E = (n+1)h\nu - nh\nu$$

$$\Delta E_{\min} = h\nu$$

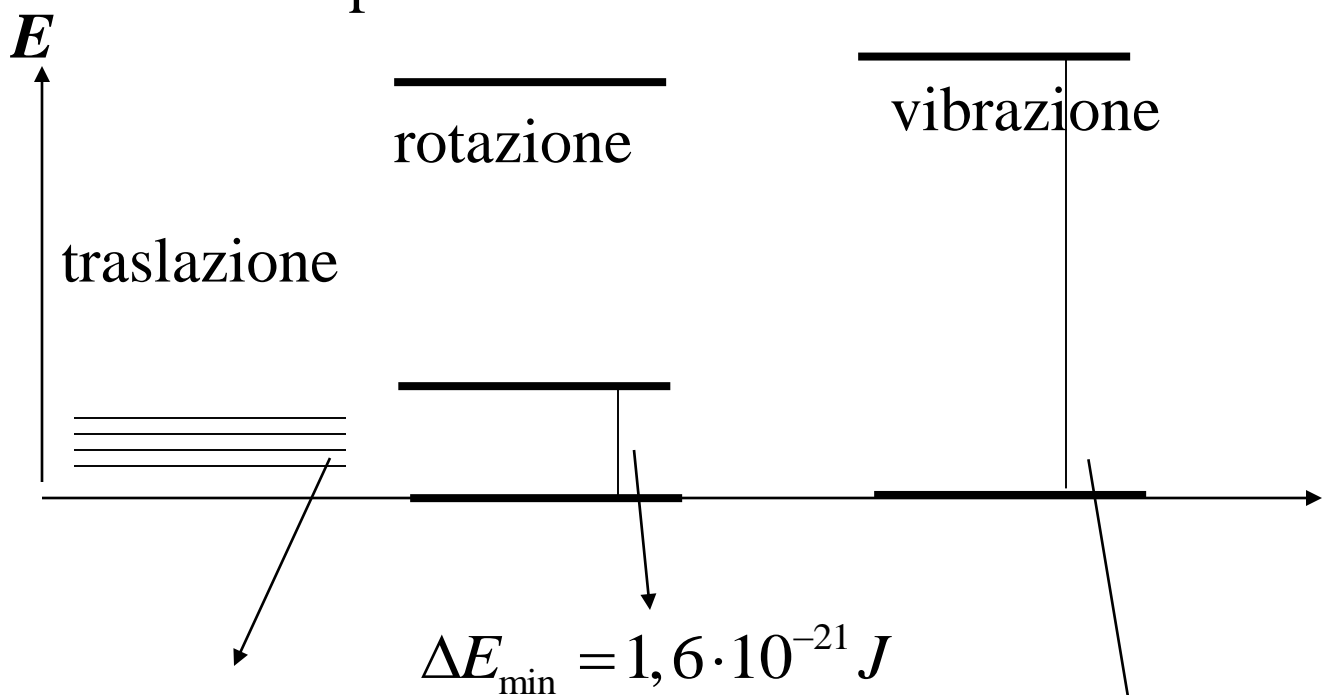
atomi classici

$$3/2 kT$$

E

$E + 3/2 kT$ energia max

parete alla
temperatura T



Energia sembra
variare nel
continuo

$$\Delta E_{\min} = 3,9 \cdot 10^{-20} J$$

Considerando che a $T=300\text{ K}$ le pareti del contenitore possono trasferire al massimo per ogni urto con le molecole $\frac{3}{2}kT=0.038\text{ eV}=3,8 \cdot 10^{-21}\text{ J}$

TRASLAZIONE

Le energie traslazionali sono viste come un continuo di stati e le transizioni con pareti a temperatura ambiente sono sempre possibili

ROTAZIONE

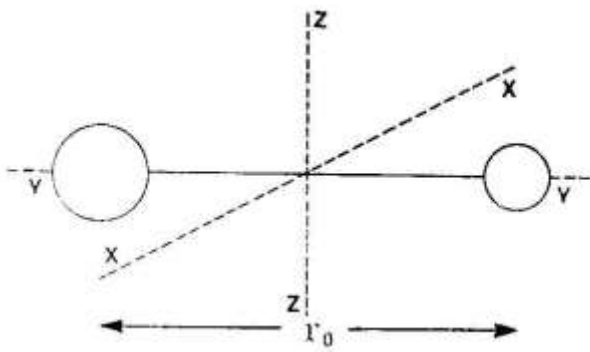
possono avvenire transizioni da $l=0$ a $l=1$ quando

$$\frac{3}{2}kT \approx \Delta E_{ROT} \Rightarrow T \approx 70K$$

VIBRAZIONE

possono avvenire transizioni da $m=0$ a $m=1$ quando

$$\frac{3}{2}kT \approx \Delta E_{VIBR} \Rightarrow T \approx 1950K$$



Modello della molecola
di idrogeno.

$$c_V = \frac{dU}{dT}$$

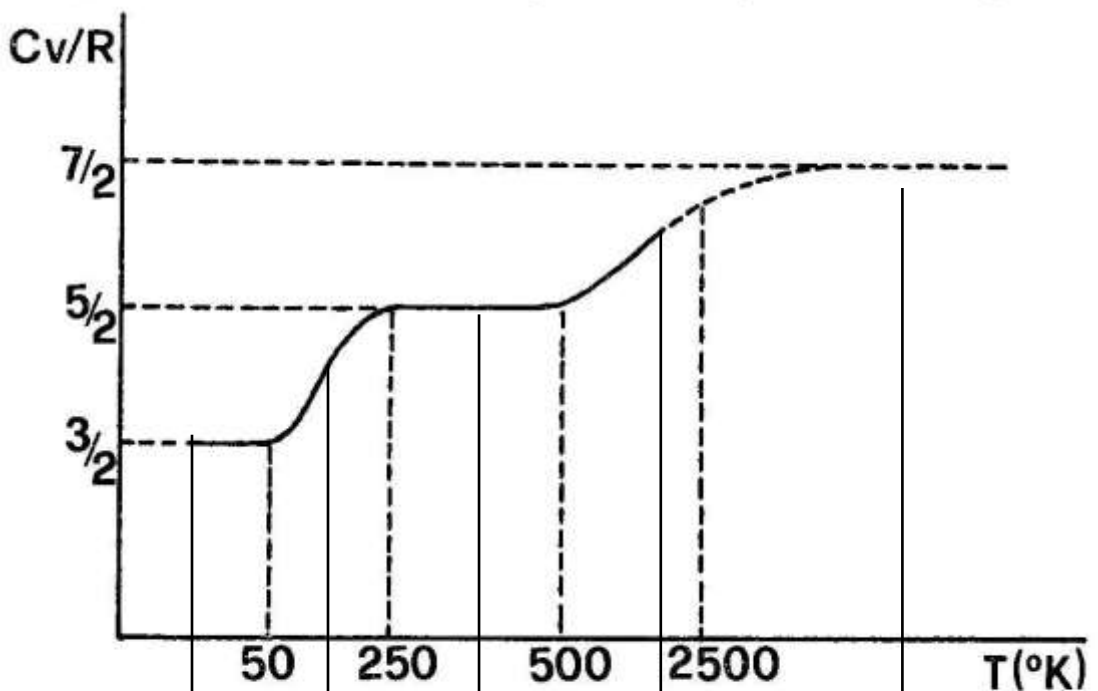


Fig. 6.10.3. Andamento di C_v/R in funzione della temperatura per l'idrogeno. I valori di T sull'asse delle ascisse non sono in scala.

traslazione 70 K rotazione 1950 K vibrazione