Terza parte: problemi tridimensionali

- L'equazione di Schrödinger in tre dimensioni
- Buca di potenziale infinita in 3D
- Forze (e potenziali) centrali
- Momenti angolari
- Atomo di idrogeno
- Livelli energetici
- Transizioni tra livelli
- Spettri atomici

L'equazione di Schrödinger in tre dimensioni

- Equazione di Schrödinger in una dimensione:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+U(x)\Psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$

Dove, sapendo che $p_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ $\rightarrow\left(\frac{p_x^2}{2m}+U(x)\right)\Psi(x,t)=\hat{E}\Psi(x,t)$

- La naturale estensione dell'equazione di Schrödinger in tre dimensioni è quindi: $\left(\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}+U(x,y,z)\right)\Psi(x,y,z,t)=\hat{E}\Psi(x,y,z,t)$

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

In forma compatta: $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t)+U(\vec{r})\Psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}}$

$$\nabla^2\equiv\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Estensioni alle tre dimensioni

L'eq. di Schrödinger è lineare anche in 3D→

$$\psi_1;\psi_2 \quad \text{soluzioni} \quad \Rightarrow \quad \psi=a\psi_1+b\psi_2 \text{ soluzione}$$

E' ancora possibile ricercare le soluzioni con la tecnica della separazione delle variabili: $\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})\varphi(t)$

Troverò in questo modo le soluzioni stazionarie ad energia definita:

$\varphi(t)=e^{iEt/\hbar}$ $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+U(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})}$

eq. di Schrödinger in 3d indipendente dal tempo

Normalizzazione: $\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)dxdydz=\int_V\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d^3r=1$

Proprietà di continuità analoghe al caso 1D

Buca di potenziale infinita in 3D

$$U(x,y,z)=\begin{cases}0 & 0<x<L_x, 0<y<L_y, 0<z<L_z\\ +\infty & \text{altrimenti}\end{cases} \qquad \rightarrow\psi(x,y,z)=0$$

Tentiamo una soluzione nella forma: $\psi(x,y,z)=F(x)G(y)H(z)$

L'eq di Schrödinger diventa:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{1}{F(x)}\frac{d^2F(x)}{dx^2}\right)+\left(\frac{1}{G(y)}\frac{d^2G(y)}{dy^2}\right)+\left(\frac{1}{H(z)}\frac{d^2H(z)}{dz^2}\right)\right]+\cancel{U(x,y,z)}=E$$

$$\frac{1}{F(x)}\frac{d^2F(x)}{dx^2}=C_x\ldots\ldots \quad \rightarrow-\frac{\hbar^2}{2m}(C_x+C_y+C_z)=E$$

Soluzione: $F_{n_x}(x)=\text{sen}(k_{n_x}x)\sqrt{2/L_x}$ $\quad k_{n_x}=\frac{n_x\pi}{L_x} \quad \rightarrow \quad C_n=\frac{\pi^2}{L_x^2}n_x^2 \quad n$ intero

La richiesta di continuità in 0 e in L_x porta alla quantizzazione in x.

$$\psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z)=\text{sen}(k_{n_x}x)\,\text{sen}(k_{n_y}y)\,\text{sen}(k_{n_z}z)\sqrt{2^3/(L_xL_yL_z)}$$

$$E_{n_x,n_y,n_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

Forze (e potenziali) centrali

MC: Forze centrali: $\vec{\mathbf{F}} = f(r)\hat{\mathbf{u}}_r \qquad r = |\vec{\mathbf{r}}|$

Sono conservative: $\exists U(r): \quad \vec{\mathbf{F}} = -\vec{\nabla} U(r)$

Nel moto si conserva il momento angolare $\vec{\mathbf{L}}: \quad \frac{d\vec{\mathbf{L}}}{dt} = \vec{\mathbf{0}}$

MQ: proprietà analoghe per i potenziali centrali *U(r)* :

Si avranno soluzioni $\Psi(\vec{r},t)$ con momento angolare definito.

Numeri quantici associati al momento angolare: **due** (**e solo due!**

l : numero quantico associato al modulo $\left\langle |\vec{L}|^2 \right\rangle = l(l+1)\hbar^2$

m : numero quantico associato ad una componente $\langle L_z \rangle = m\hbar$

numero quantico **magnetico:** $-l \le m \le l$

Indeterminazione di Heisenberg: non si hanno stati a definito L_x, L_y, L_z

Eq di Schrödinger in coordinate polari

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,\theta,\varphi) + U(r)\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi)$$

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \qquad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rightarrow$$

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

Le variabili angolari compaiono solo in un termine….

Ricerco le soluzioni nella forma: $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$

$$\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y(\theta,\varphi) = C\,Y(\theta,\varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d(r^2R(r))}{dr} + \frac{C}{r^2}R(r)\right) + U(r)R(r) = E\,R(r)$$

Momenti angolari

Armoniche sferiche: $\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y_l^m(\theta,\varphi) = l(l+1)Y_l^m(\theta,\varphi)$

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_{l,m}(\theta)e^{im\varphi} \qquad P_{0,0}(\theta) = 1, \quad P_{1,0}(\theta) = \cos\theta, \quad P_{1,1}(\theta) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta,$$

$$Y_l^{-m}(\theta,\varphi) = (-1)^m\left(Y_l^m(\theta,\varphi)\right)^* \qquad P_{2,0}(\theta) = \tfrac{3}{2}\cos^2\theta - \tfrac{1}{2}, \quad P_{2,1}(\theta) = -\sqrt{\tfrac{3}{2}}\sin\theta\cos\theta,$$

$$P_{2,2}(\theta) = \tfrac{1}{\sqrt{8}}\sin^2\theta,$$

Operatore L_z: $L_z = xp_y - yp_x = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right) - y\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$

$$L_z Y_l^m(\theta,\varphi) = m\hbar\, Y_l^m(\theta,\varphi)$$

Operatore L^2: $L^2 = |\vec{r}\wedge\vec{p}|^2 = \hbar^2\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$

$$L^2 Y_l^m(\theta,\varphi) = [l(l+1)\hbar^2]\, Y_l^m(\theta,\varphi)$$

I numeri quantici m ed l servono per classificare gli stati stazionari 3D; Definiscono completamente la parte angolare della funzione d'onda

Funzione spaziale

Soluzioni nella forma: $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d(r^2R(r))}{dr} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2}R(r)\right) + U(r)R(r) = E\,R(r)$$

dipende da **l** ma non da **m**

Una eq differenziale in una funzione: per stati legati si avrà una relazione di quantizzazione ed un nuovo numero quantico che è detto **numero quantico principale (n)**

Gli stati stazionari saranno quindi identificati da terne di numeri:

$n,\ l,\ m \quad \rightarrow \quad \psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_n(r)Y_l^m(\theta,\varphi) \qquad E = E_{n,l} = f(n,l)$

Degenere per m

Una generica soluzione di stato legato sarà:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \sum_n\sum_l\sum_{m=-l}^{+l} c_{n,l,m}\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = \sum_n\sum_l\sum_{m=-l}^{+l} c_{n,l,m}R_n(r)Y_l^m(\theta,\varphi)$$

Le condizioni iniziali/al contorno definiscono i $c_{n,l,m}$

Atomo di idrogeno

Sistema protone-elettrone tenuto insieme dalla forza elettromagnetica

$$U(\vec{r}) = U(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r}$$

Massa ridotta: $m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e$

E' un potenziale centrale: conosciamo già le soluzioni angolari
- armoniche sferiche -

Parte radiale: $-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d(r^2R(r))}{dr} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2}R(r)\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}R(r) = E\,R(r)$

L'energia è quantizzata: $E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_o)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = \frac{R_\infty}{n^2}$ $\quad n = 1,2,3,\ldots \quad E_1 = -13.6\ \text{eV}$

$E_1 = R_\infty$

Energia di Rydberg

Occorrono 13.6 eV per ionizzare un atomo di idrogeno
(liberare l'elettrone dal legame atomico)

Soluzioni radiali

Le soluzioni all'equazione

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d(r^2R(r))}{dr} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2}R(r)\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}R(r) = E\,R(r)$$

Sono dette funzioni di Laguerre:

n,l	$R_{n,l}(r)$
$1,0$	$2e^{-r/a_0}/a_0^{3/2}$
$2,0$	$2(1-\frac{r}{2a_0})e^{-r/(2a_0)}/(2a_0)^{3/2}$
$2,1$	$2\frac{r}{\sqrt{3}a_0}e^{-r/(2a_0)}/(2a_0)^{3/2}$
$3,0$	$(2-\frac{4r}{3a_0}+\frac{4r^2}{27a_0^2})e^{-r/(3a_0)}/(3a_0)^{3/2}$
n,l	$p_{n-l-1}(r/a_0)e^{-r/(na_0)}/(na_0)^{3/2}$

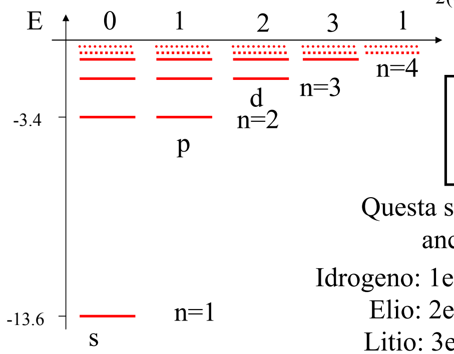
Raggio di Bohr: $a_0 = \frac{(4\pi\varepsilon_o)\hbar^2}{me^2} = 0{,}0529\ \text{nm}$

Distanza media elettrone-protone:

$r_{medio} = a_o n^2 \qquad \left(\langle r^2\rangle = \langle x^2+y^2+z^2\rangle = a_o^2 n^4\right)$

Livelli energetici

$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_o)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$ $\quad n = 1,2,3,\ldots \quad E_1 = -13.6\ \text{eV}$



Notazione spettroscopica

l=	0	1	2	3	4	5
Lettera:	s	p	d	f	g	h
capienza e⁻:	2	6	10	14	18	22

Questa struttura di base rimane anche per altri atomi $\quad U = k\frac{Ze^2}{r}$

Idrogeno: 1e → $1s^1$ $\quad 1s^1 2s^0 2p^0\ldots.$

Elio: 2e → $1s^2$ $\quad 1s^2 2s^0 2p^0\ldots.$

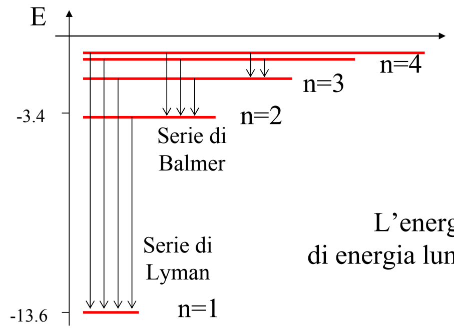
Litio: 3e → $1s^2 2s^1$ $\quad 1s^2 2s^1 2p^0\ldots.$

Ossigeno: 8e → $1s^2 2s^2 2p^4$ $\quad 1s^2 2s^2 2p^4 3s^0 3p^0\ldots.$

Argento: 47e → $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4 4d^{10} 5s^1$

Le proprietà chimiche dipendono solo dall'ultimo livello occupato

Transizioni tra livelli



Perdita di energia
per passaggio tra due stati
(transizione)

$$\Delta E = E_i - E_f = R_\infty\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

L'energia è emessa sotto forma
di energia luminosa: 1 fotone di energia ΔE

La serie di Balmer da luce visibile

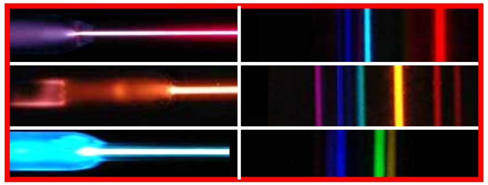
Spettri di elementi

Spettri di emissione

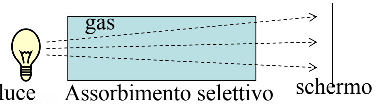
Idrogeno (1e):

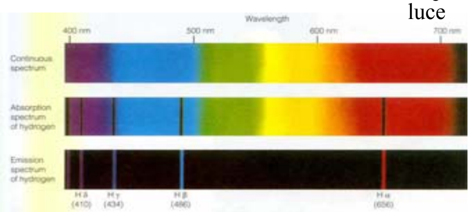
Elio (2e):

Mercurio (80e):

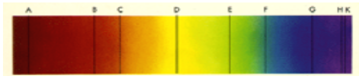


Spettri di assorbimento





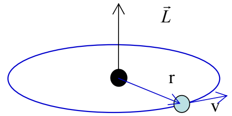
Spettro del Sole



Lo spettro solare è di assorbimento!

Aspetto storico: atomo di Bohr (1913)

- Ipotesi: forza coulombiana, orbite circolari (classiche)



$$\vec{F}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r^2}\hat{r}, \qquad \vec{F} = m\vec{a}, \qquad \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r^2} = m\frac{v^2}{r}$$

$$v^2 r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o m}$$

- Impulso: $p = mv = \frac{h}{\lambda}$
- Lunghezza dell'orbita: $2\pi r$

Ipotesi di Bohr: in un'orbita l'elettrone fa un numero intero di lunghezze d'onda

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = n \quad \rightarrow \quad n = \frac{2\pi r p}{h} \quad \rightarrow \quad L = rp = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

Da cui: $r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}n^2 = a_o n^2$ $\qquad E_n = -\frac{me^4}{3(4\pi\varepsilon_o)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{R_\infty}{n^2}$

Eccezionale potere predittivo con tale ipotesi!