

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:

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

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

Estensioni alle tre dimensioni

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

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

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:

$$\varphi(t) = e^{iEt/\hbar}$$

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

eq. di Schrödinger in 3d indipendente dal tempo

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

Proprietà di continuità analoghe al caso 1D

Buca di potenziale infinita in 3D

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

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

L'eq di Schrödinger diventa:

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

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

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

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

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

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

Forze (e potenziali) centrali

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

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

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

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 $\langle |\vec{L}|^2 \rangle = l(l+1)\hbar^2$

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

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

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

Eq di Schrödinger in coordinate polari

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

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

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

Le variabili angolari compaiono solo in un termine....

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

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

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

Momenti angolari

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

$$C = l(l+1) \quad l \text{ intero}$$

$$-l < m < l, \quad m \text{ intero}$$

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

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m (Y_l^m(\theta, \varphi))^*$$

$$P_{0,0}(\theta) = 1, \quad P_{1,0}(\theta) = \cos \theta, \quad P_{1,1}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta,$$

$$P_{2,0}(\theta) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}, \quad P_{2,1}(\theta) = -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \theta,$$

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

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

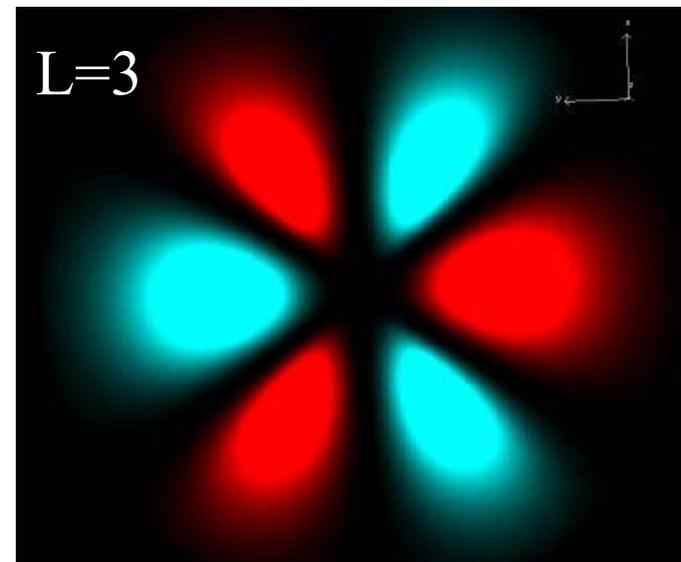
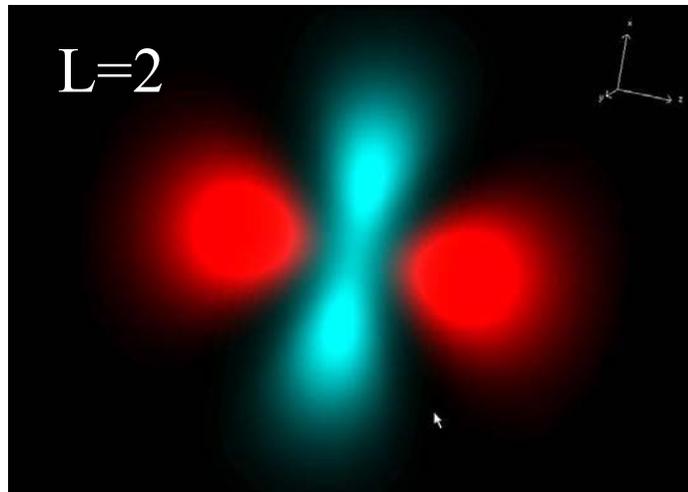
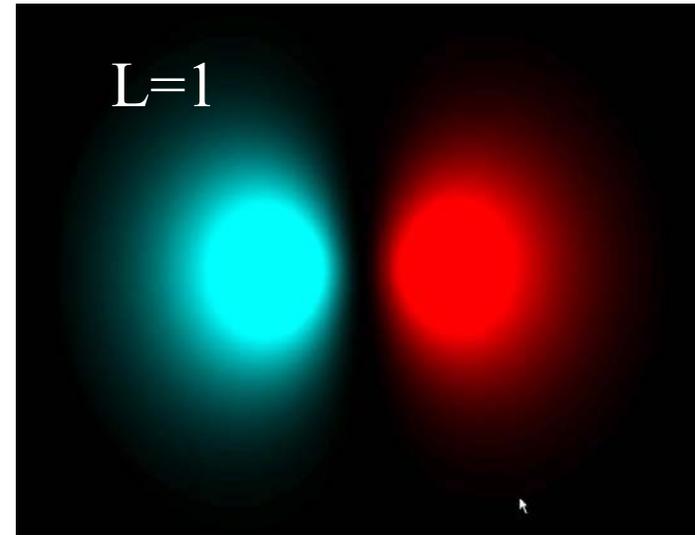
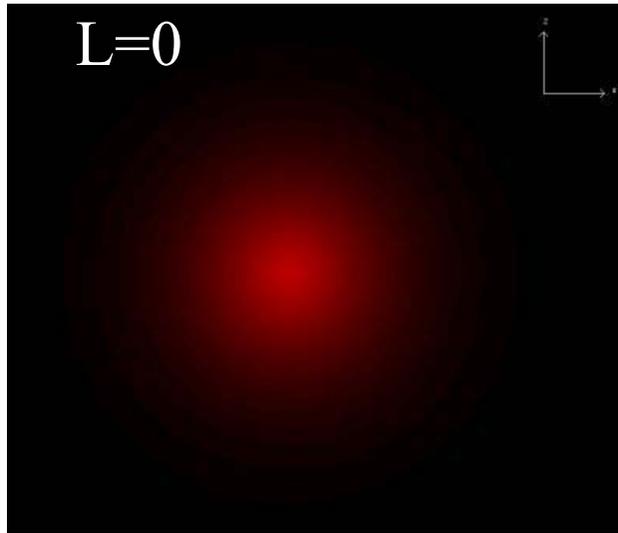
$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi)$$

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

Alcune armoniche sferiche semplici



Funzione spaziale

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

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

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:

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

Degenerare 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

$$U(\vec{r}) = U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

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

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

$$\text{Parte radiale: } -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 dR(r)/dr)}{dr} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2} R(r) \right) + U(r)R(r) = ER(r)$$

$$\text{L'energia è quantizzata: } E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{R_\infty}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad E_1 = -13.6 \text{ eV}$$
$$E_1 = R_\infty$$

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

Energia di Rydber

Soluzioni radiali

Le soluzioni all'equazione

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

Sono dette funzioni di Laguerre:

$$n = 1, 2, 3, \dots, +\infty \quad l = 0, 1, \dots, n-1$$

Raggio di Bohr: $a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2} = 0,0529 \text{ nm}$

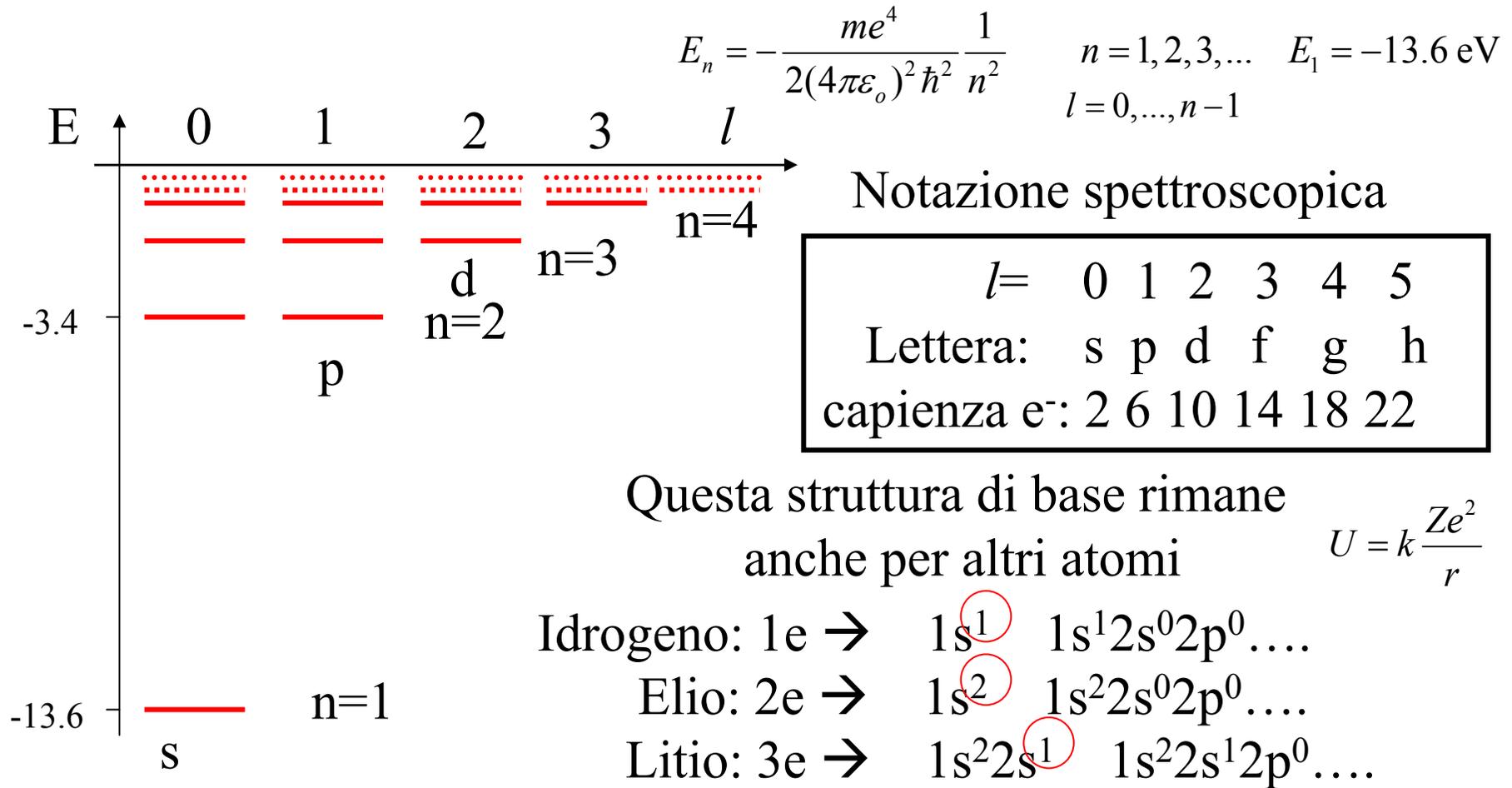
n, l	$R_{n,l}(r)$
1, 0	$2e^{-r/a_0} / a_0^{3/2}$
2, 0	$2(1 - \frac{r}{2a_0})e^{-r/(2a_0)} / (2a_0)^{3/2}$
2, 1	$2 \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/(2a_0)} / (2a_0)^{3/2}$
3, 0	$(2 - \frac{4r}{3a_0} + \frac{4r^2}{27a_0^2})e^{-r/(3a_0)} / (3a_0)^{3/2}$
n, l	$p_{n-l-1}(r/a_0)e^{-r/(na_0)} / (na_0)^{3/2}$

Distanza media elettrone-protone:

$$r_{medio} = a_0 n^2 \quad \left(\langle r^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = a_0^2 n^4 \right)$$

Stato fondamentale: $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = \psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) = R_1(r)Y_0^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

Livelli energetici



Questa struttura di base rimane anche per altri atomi

$$U = k \frac{Ze^2}{r}$$

Idrogeno: 1e → 1s¹ 1s¹2s⁰2p⁰....

Elio: 2e → 1s² 1s²2s⁰2p⁰....

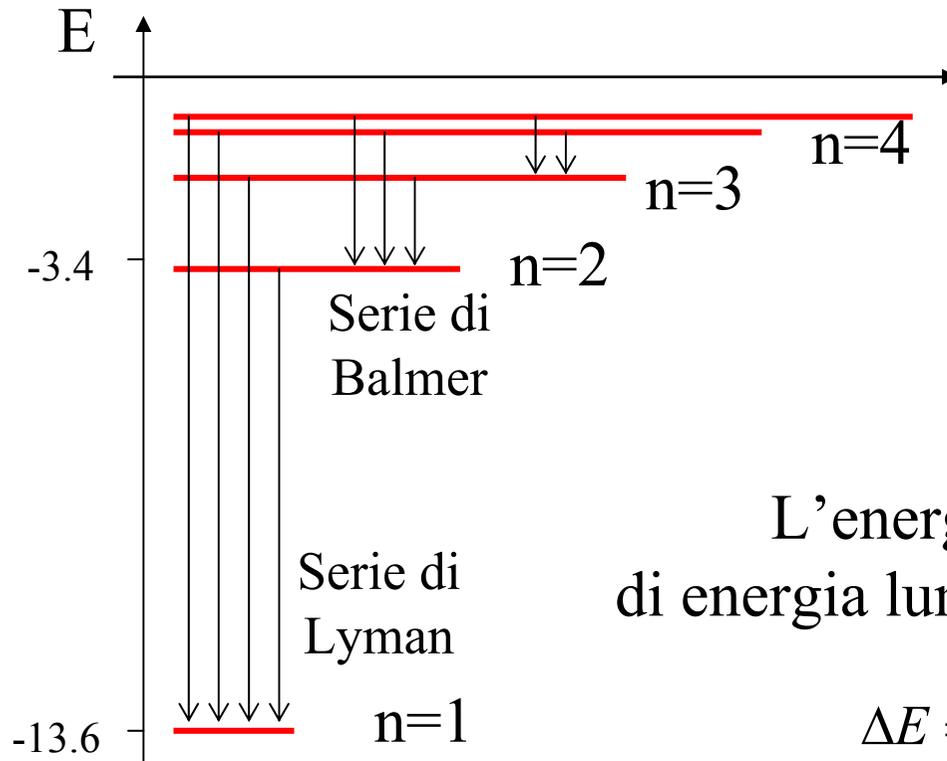
Litio: 3e → 1s²2s¹ 1s²2s¹2p⁰....

Ossigeno: 8e → 1s²2s²2p⁴ 1s²2s²2p⁴3s⁰3p⁰....

Argento: 47e → 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁴4d¹⁰5s¹

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

$$\Delta E = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda}$$

La serie di Balmer dà luce visibile

Le transizioni tra livelli possono comportare emissione o assorbimento di fotoni

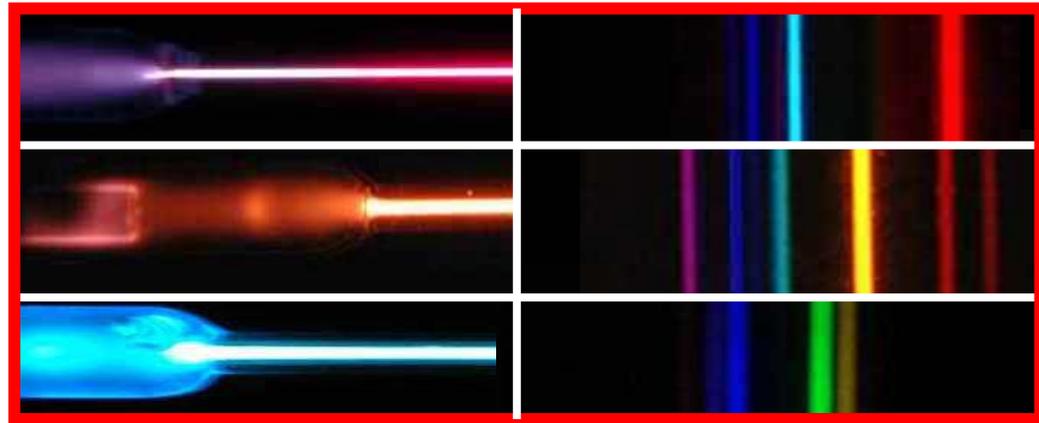
Spettri di elementi

Spettri di emissione

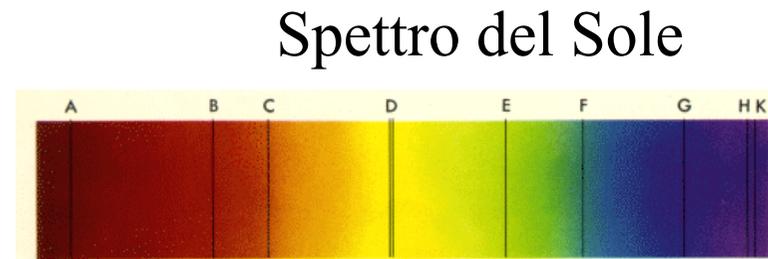
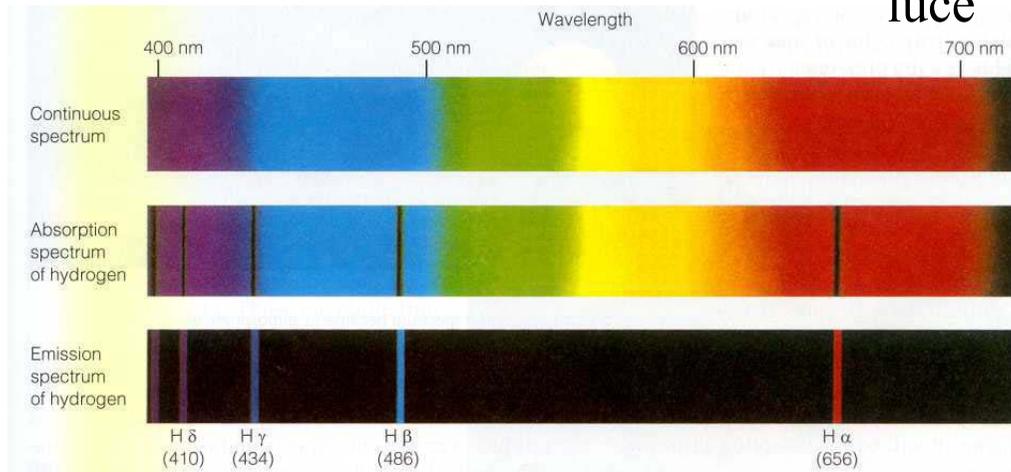
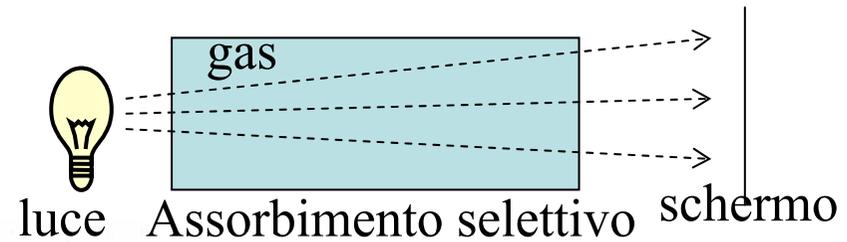
Idrogeno (1e):

Elio (2e):

Mercurio (80e):



Spettri di assorbimento



Il spettro solare è di assorbimento!

Emissione spontanea e stimolata di fotoni

- Le transizioni tra stati possono essere dovute a: urti atomici/molecolari, modifica di legami chimici; spontanee e stimulate da radiazioni elettromagnetica.

La probabilità di emissione di un fotone di energia $E = \hbar\omega$ vale:

$$P_{emissione}(1 \text{ fotone}, E = \hbar\omega) = P_0(1 + n_\omega)$$

Probabilità di assorbimento:

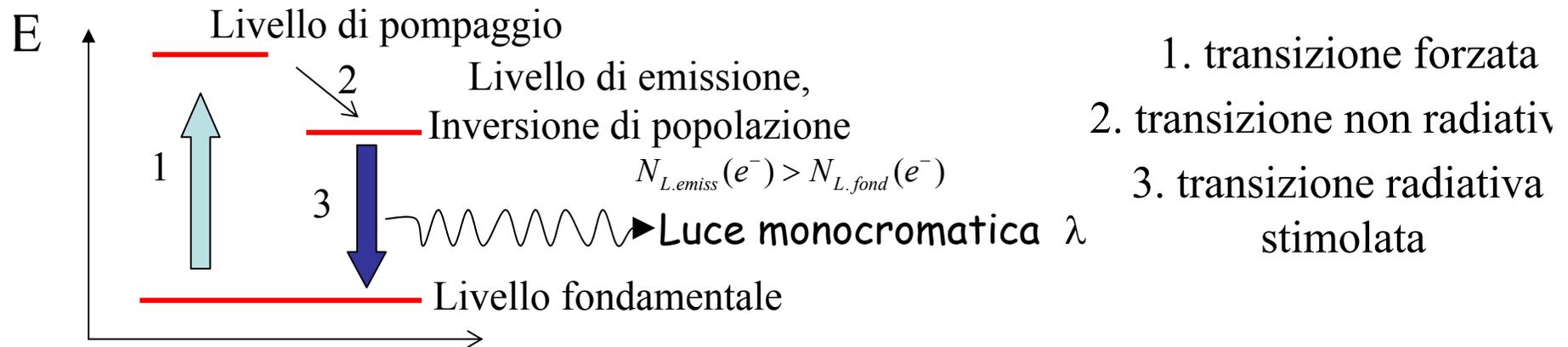
$$P_{assorbimento}(1 \text{ fotone}, E = \hbar\omega) = n_\omega P_0$$

n_ω È il numero di fotoni che hanno pulsazione pari a ω

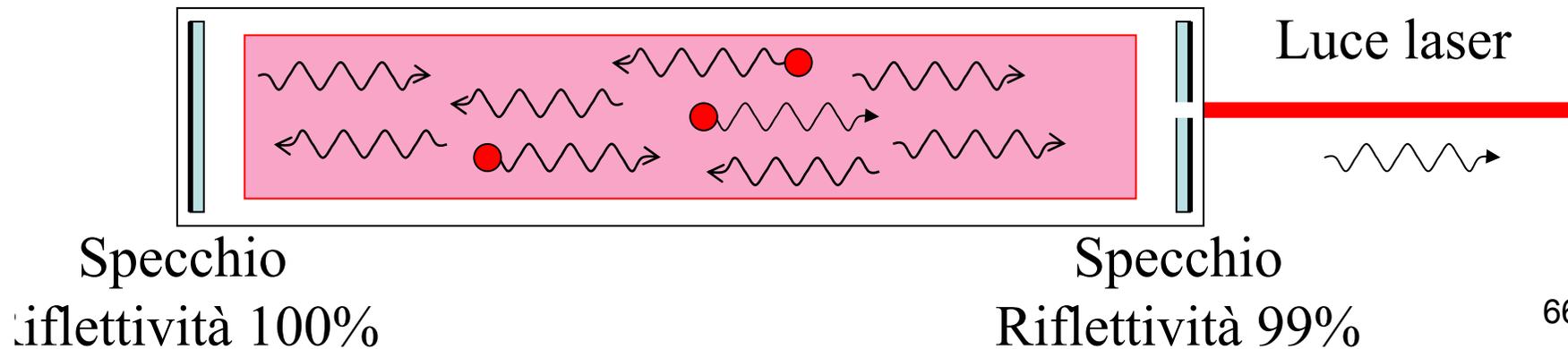
Emissione stimolata: LASER

- Sistema quantistico dove l'emissione è principalmente stimolata

Principio di funzionamento: inversione di popolazione + stimolazione

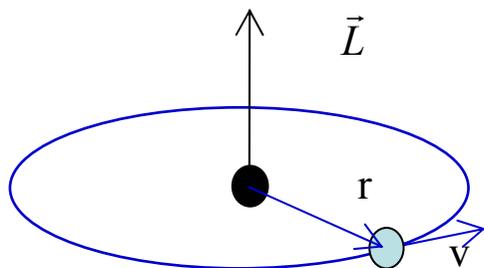


Stimolazione: $P_{emissione} = P_0(1 + n_\omega)$



Aspetto storico: atomo di Bohr (1913)

- Ipotesi: forza coulombiana, orbite circolari (classiche)



$$\vec{F}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \hat{r}, \quad \vec{F} = m\vec{a}, \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

$$v^2 r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m}$$

- 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

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

Da cui: $r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} n^2 = a_0 n^2$

$$E_n = -\frac{m e^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{R_\infty}{n^2}$$

Eccezionale potere predittivo con tale ipotesi!