Equazione di Schrödinger 3D

L'estensione dell'equazione di Schrödinger a tre dimensioni è semplicemente:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi = H\Psi$$

con l'hamiltoniana calcolata per la particella che puo' muoversi in tre dimensioni:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z)$$

$$= \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + V(x, y, z)$$

Per ogni componente introduciamo l'operatore quantistico: $\dfrac{p_x^2}{2m} \Rightarrow -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial \mathrm{x}^2}$

Equazione di Schrödinger 3D

Se definiamo il laplaciano come:

$$\nabla^2 \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

(∇^2 è detto “nabla quadro”)

Hamiltoniana e eq. Di Schrödinger diventano:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z)$$

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

Equazione di Schrödinger 3D: normalizzazione e combinazione lineare

La condizione di normalizzazione dello stato sarà sul volume anzichè sulla retta:

$$\int |\Psi|^2 d\vec{r} = \int |\Psi|^2 dxdydz = 1$$

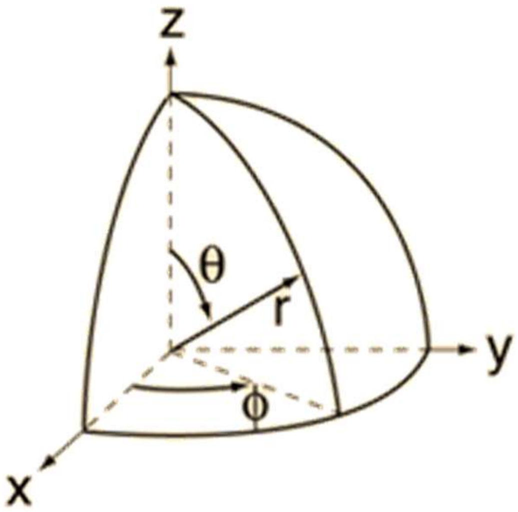
Un generico stato sarà combinazione lineare di autostati. La dipendenza temporale nel caso di potenziale costante sarà la stessa del caso 1D:

$$\Psi(\vec{r}, \mathrm{t}) = \sum \mathrm{c_n} \psi_\mathrm{n}(\vec{r})\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\mathrm{E_n t}}{\hbar}}$$

Coordinate sferiche

Nel caso in cui V sia una funzione della distanza dal centro: $V(x, y, z) = V(r)$

conviene passare alle coordinate sferiche



r raggio
θ angolo polare
ϕ , φ angolo azimuthale

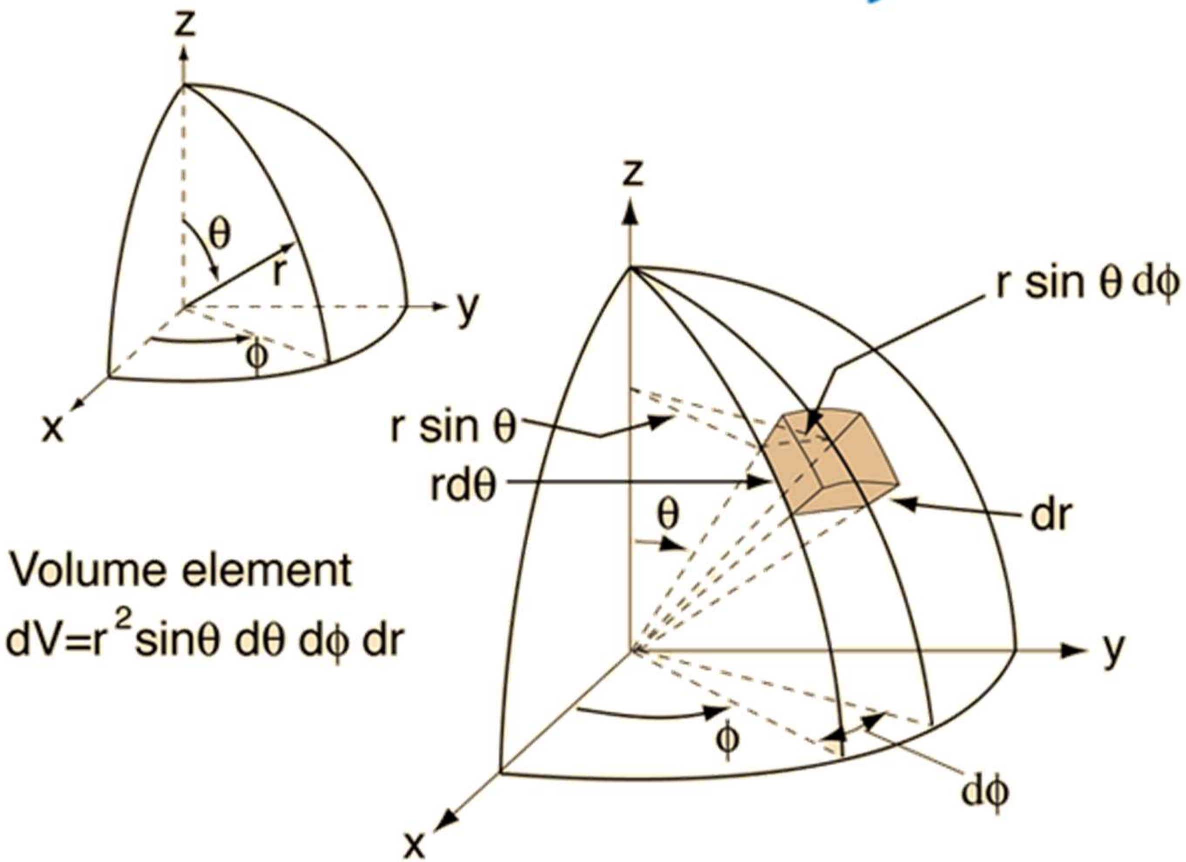
Il laplaciano diventa:

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

Coordinate sferiche

L'elemento di integrazione di volume diventa:

$$dxdydz = \mathrm{r}^2 \sin\theta \, dr d\theta \mathrm{d}\varphi$$



http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/

Coordinate sferiche

L'equazione di Schrödinger:

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

Se cerchiamo una soluzione a variabili separate $\boxed{\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)}$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R\right)+\frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y\right)+\frac{R}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}Y\right)\right]+VRY=ERY$$

Dividiamo per RY e moltiplichiamo per $-\frac{2mr^2}{\hbar^2}$

$$\left\{\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}(V-E)\right\}+\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}Y\right)\right\}=0$$

Coordinate sferiche: separazione delle variabili

$$\frac{1}{R}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}(V-E)\right\}+\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}Y\right)\right\}=0$$

Abbiamo separato il termine contenente r da quello angolare. Affinchè la loro somma sia zero
Devono essere uguali e contrari per ogni r e (θ,φ):

$$\left\{\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}(V-E)\right\}=\ell(\ell+1)$$

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

ℓ può essere qualsiasi numero e quindi non perdiamo in generalità a scrivere così,
ma il termine ℓ(ℓ+1) ci farà comodo in seguito

Coordinate sferiche: parte angolare

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

Moltiplichiamo per $Y\sin^2\theta$

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

e cerchiamo anche qui una soluzione a variabili separate: $Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

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

Dividiamo a destra e sinistra per $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ e portiamo tutto a sinistra:

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right)+\ell(\ell+1)\sin^2\theta\ +\frac{1}{\Phi(\varphi)}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi)\right) = 0$$

Coordinate sferiche: parte angolare

Anche qui, abbiamo separato le due variabili angolari; l'equazione è nulla se le due parti sono uguali e contrarie:

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right)+\ell(\ell+1)\sin^2\theta \quad = \mathrm{m}^2$$

$$\frac{1}{\Phi(\varphi)}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi)\right)=-\mathrm{m}^2$$

Quantizzazione di m

L'equazione in φ è di semplice risoluzione:

$$\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi(\varphi) = -\mathrm{m}^2\,\Phi(\varphi)$$

Ha come soluzione: $\Phi(\varphi) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}$

Siccome stiamo parlando di sistemi fisici voglio che, se faccio un giro completo in φ, lo stato torni allo stesso valore, quindi devo imporre:

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$$

ovvero: $$\mathrm{e}^{\mathrm{i}m(\varphi+2\pi)} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m2\pi} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}$$

$$\Downarrow$$

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}m2\pi} = 1 \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots.$$

Quantizzazione di m!

Soluzione parte θ

La soluzione dell'equazione contenente θ è tutt'altro che semplice.

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right)+\ell(\ell+1)\sin^2\theta \quad = \mathrm{m}^2$$

Notiamo che dipende sia da ℓ che da m quindi ci aspettiamo che contenga una relazione tra i due.
La soluzione è :

$$\Theta(\theta) = \mathrm{A}\mathrm{P}_\ell^{\mathrm{m}}(\cos\theta)$$

Con A costante di normalizzazione e $\mathrm{P}_\ell^{\mathrm{m}}$ le funzioni associate di Legendre:

$$\mathrm{P}_\ell^{\mathrm{m}}(x) \equiv (1-x^2)^{|m|/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|}\mathrm{P}_\ell(x)$$

Dove P_ℓ sono i polinomi di Legendre

$$\mathrm{P}_\ell(x) \equiv \frac{1}{2^\ell \ell!}\left(\frac{d}{dx}\right)^\ell (x^2-1)^\ell$$

Alcune funzioni associate di Legendre

$$\mathrm{P}_\ell^{\mathrm{m}}(x) \equiv (1-x^2)^{|m|/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|}\mathrm{P}_\ell(x)$$

$$P_0^0(x) = 1$$

$$P_1^0(x) = x = \cos\theta$$

$$P_1^1(x) = (1-x^2)^{1/2} = \sin\theta$$

$$P_2^0(x) = \tfrac{1}{2}(3x^2-1) = \tfrac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$P_2^1(x) = 3x(1-x^2)^{1/2} = 3\cos\theta\sin\theta$$

$$P_2^2(x) = 3(1-x^2) = 3\sin^2\theta$$

$$P_3^0(x) = \tfrac{1}{2}(5x^3-3x) = \tfrac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$P_3^1(x) = \tfrac{3}{2}(5x^2-1)(1-x^2)^{1/2} = \tfrac{3}{2}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta$$

$$P_3^2(x) = 15x(1-x^2) = 15\cos\theta\sin^2\theta$$

$$P_3^3(x) = 15(1-x^2)^{3/2} = 15\sin^3\theta$$

Quantizzazione di ℓ e relazione ℓm

Di tutto ciò è interessante vedere come le soluzioni trovate contengano le informazioni sui vincoli che hanno ℓ e m.

La formula $\mathrm{P}_\ell(x) \equiv \frac{1}{2^\ell \ell!}\left(\frac{d}{dx}\right)^\ell (x^2-1)^\ell$ ha senso solo se $\boxed{\textbf{ℓ intero e positivo}}$

Inoltre, qui sto facendo la derivata ℓ-sima di un polinomio di grado 2ℓ

La funzione associata di Lagendre in cui questi polinomi sono contenuti nella soluzione:

$$\mathrm{P}_\ell^{\mathrm{m}}(x) \equiv (1-x^2)^{|m|/2}\left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|} \mathrm{P}_\ell(x)$$

fa una derivata |m|-sima del polinomio. Deve essere perciò $\boxed{|m| \leq \ell}$

ovvero:

$$\boxed{\begin{aligned} &\ell = 0,1,2,\ldots \\ &m = -l, -l+1, \ldots\ldots, -1, 0, 1, \ldots\ldots\ldots.\, l-1, l \end{aligned}}$$

Normalizzazione

La normalizzazione della funzione viene fatta, per comodità, normalizzando sia la parte radiale che quella angolare:

$$\int |\psi(\mathrm{r}, \theta, \varphi)|^2 \mathrm{r}^2 \sin\theta \, dr d\theta \mathrm{d}\varphi \; = \int |\mathrm{R}(\mathrm{r})|^2 \mathrm{r}^2 dr \int |\mathrm{Y}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta \, d\theta \mathrm{d}\varphi = 1$$

$$\int |\mathrm{Y}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta \, d\theta \mathrm{d}\varphi = 1$$

$$\int |\mathrm{R}(\mathrm{r})|^2 \mathrm{r}^2 dr = 1$$

Normalizzazione

La normalizzazione della parte angolare fa ottenere le funzioni:

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi) = \varepsilon\sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{l-|m|!}{l+|m|!}}\, e^{im\varphi}P_\ell^m(\cos\theta)$$

$$\varepsilon = (-1)^m \text{ per m} \geq 0$$

$$\varepsilon = 1 \qquad \text{per } m < 0$$

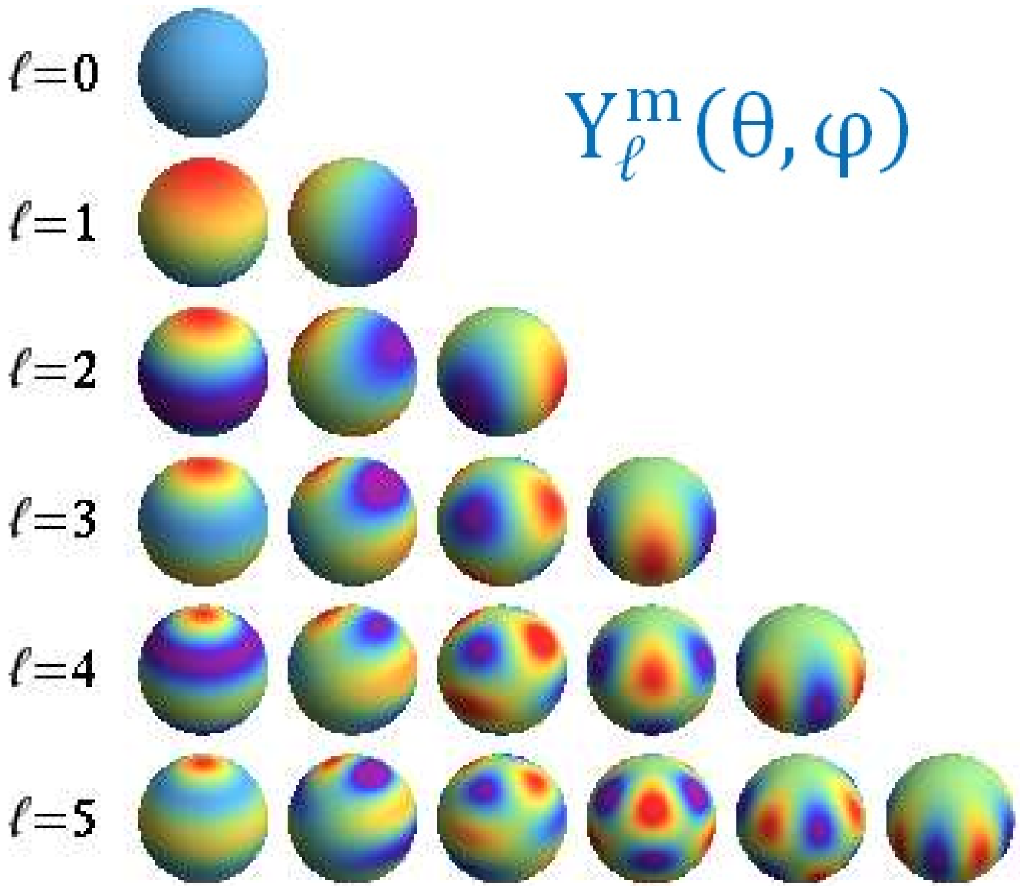
$Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ sono le funzioni **armoniche sferiche**

che ovviamente sono ortonormali

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_\ell^{m*}\, Y_{\ell'}^{m'} \sin\theta\, d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}$$

Le armoniche sferiche non sono banali da raffigurare, sono funzioni 3D complesse... Sono funzioni definite su una superficie sferica. Possiamo pensarle come ad una serie di Fourier capace di riprodurre qualsiasi funzione definita su una superficie sferica.

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$



m=0 m=1 m=2 m=3 m=4 m=5

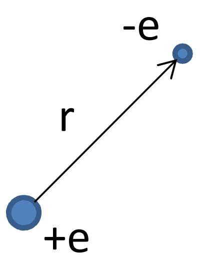
Ne riparleremo analizzando gli autostati dell'atomo di idrogeno

Parte radiale

Ci resta ora di affrontare la soluzione della parte radiale

$$\left\{\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}}\left(\mathrm{r}^2\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}}\mathrm{R}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}(V-E)\right\}=\ell(\ell+1)$$

Ci interessa il caso in cui V(r) è il potenziale di Coulomb tra l'elettrone e il protone dell'atomo di idrogeno:



$$V(r)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

Atomo di idrogeno

Anche per la parte radiale non entriamo nel dettaglio della procedura di soluzione dell'equazione. (se interessati, vd Griffiths).
Ciò che risulta è che l'energia può assumere i livelli discreti:

$$E_n = -\left[\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\right]\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots.$$

che è esattamente la stessa formula trovata semi-empiricamente da Bohr!

Si è soliti introdurre anche la quantità, detta raggio di Bohr, a_0:

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \cdot 10^{-10}\mathrm{m}$$

con cui si può riscrivere la formula di Bohr:

$$\boxed{E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_0{}^2}\frac{1}{n^2}}$$

Atomo di idrogeno

Le funzioni radiali hanno la forma:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\, e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)\right]$$

con le funzioni L che sono la classe di funzioni associate di Laguerre.
Non ci interessa la loro forma specifica. Ci interessa innanzitutto sapere che il processo che porta alle soluzioni impone che :

$$0 \leq l \leq n-1 \; con \; n = 1, 2, \ldots$$

Quantizzazione di n e limiti su l

Atomo di idrogeno: le funzioni radiali

$$
\begin{aligned}
R_{10} &= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} \\
R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\
R_{20} &= 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\
R_{32} &= \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} \\
R_{31} &= \frac{4\sqrt{2}}{3}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0} \\
R_{30} &= 2\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2\,(Zr)^2}{27a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}
\end{aligned}
$$

$$E_n = -\frac{Z^2\hbar^2}{2m{a_0}^2}\frac{1}{n^2}$$

Nota: qui sono riportate le funzioni per un atomo idrogenoide, cioè con nucleo Ze
I livelli energetici di un atomo idrogenoide vanno con Z^2
L’andamento esponenziale è facilmente ricavabile dall’equazione radiale per r molto grandi

Atomo di idrogeno: alcune funzioni complete

The Complete Hydrogen-like Atomic Wave Functions for $n = 1, 2,$ and 3 [a]

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}\cos\theta$$

$$\psi_{21\pm1} = \pm\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}\sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27-18\rho+2\rho^2)e^{-\rho/3}$$

$$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho(6-\rho)e^{-\rho/3}\cos\theta$$

$$\psi_{31\pm1} = \pm\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho(6-\rho)e^{-\rho/3}\sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}(3\cos^2\theta-1)$$

$$\psi_{32\pm1} = \pm\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$$

a. The quantity Z is the nuclear charge, and $\rho = Zr/a_0$, where a_0 is the Bohr radius.