

## Capitolo 9

# PROBLEMA A DUE CORPI: STATI LEGATI DELL'ATOMO DI IDROGENO

Il sistema più semplice è quello di due particelle interagenti, per esempio un protone ed un elettrone interagenti per via della forza elettrostatica (campo coulombiano). La Hamiltoniana è

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (9.1)$$

dove 1 si riferisce al protone e 2 all'elettrone. Notiamo che  $m_2 \ll m_1$ . A seconda delle condizioni iniziali, le due particelle formano stati legati (atomo di idrogeno) o stati di diffusione. Entrambe le classi di stati corrispondono a soluzioni dell'equazione di Schrödinger

$$\mathbf{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (9.2)$$

Gli stati legati corrispondono a valori di  $E < 0$ , gli stati di diffusione ad  $E > 0$ .

### 9.1 Separazione del moto del centro di massa

Il potenziale regola il moto relativo delle due particelle, mentre il moto del centro di massa è quello di una particella libera in assenza di forze esterne. Quindi la funzione d'onda delle due particelle si scrive

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\vec{P}\cdot\vec{R}/\hbar}\psi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (9.3)$$

dove  $\vec{R}$  e  $\vec{P}$  sono coordinata ed impulso del baricentro, rispettivamente. L'equazione di Schrödinger del moto relativo si scrive

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(r)\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (9.4)$$

dove  $\vec{p}$  è l'impulso del moto relativo,  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  ed  $m$  la massa ridotta. In pratica  $m$  è la massa dell'elettrone, giacchè la massa del protone è molto più grande, e il moto relativo è il moto dell'elettrone nel campo del protone. Dato che l'interazione dipende solo dalla distanza tra le due particelle il potenziale del moto relativo (nel riferimento del baricentro) è a simmetria sferica.

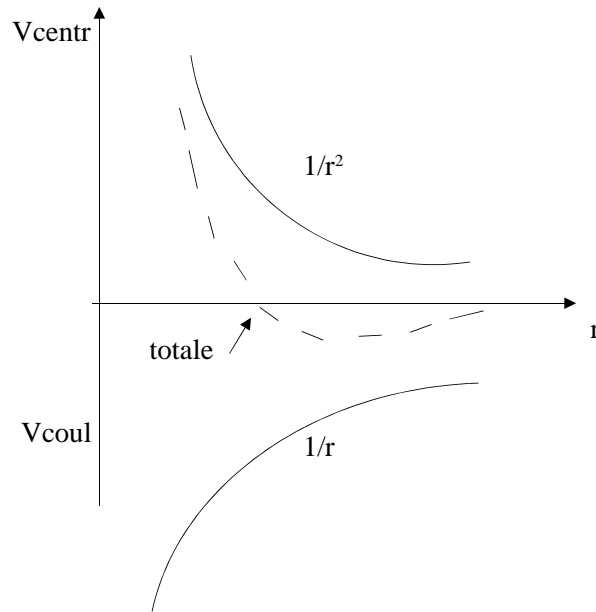


Figura 9.1: Potenziale dell'atomo d'idrogeno

## 9.2 Separazione del moto angolare

Poichè il potenziale è a simmetria sferica il moto radiale ed il moto angolare non si accoppiano e possono essere trattati separatamente. Infatti, in analogia alla meccanica classica l'energia cinetica si decompone nell'energia cinetica del moto radiale e nell'energia centrifuga. Quest'ultima è proporzionale ad  $\mathbf{l}^2$ , quindi le autofunzioni di  $\mathbf{H}$  si possono fattorizzare in autofunzioni del moto relativo  $\psi_l(r)$  per le armoniche sferiche che sono autofunzioni di  $\mathbf{l}^2$  per cui

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)\psi_l(r)Y_{lm}(\Omega) = \left(\frac{\mathbf{p}_r^2}{2m} + \frac{\mathbf{l}^2}{2mr^2} + V(\mathbf{r})\right)\psi_l(r)Y_{lm}(\Omega) \quad (9.5)$$

$$= Y_{lm}(\Omega)\left(\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right)\psi_l(r) \quad (9.6)$$

Se il potenziale non fosse a simmetria sferica la funzione d'onda sarebbe una sovrapposizione di armoniche sferiche.

## 9.3 Equazione radiale

Resta da risolvere l'equazione per il moto radiale. Daremo qui lo schema di risoluzione e per i dettagli rimandiamo a A. Messiah, Cap.IX e Cap.XI. Per ogni fissato valore di  $l$  si ha <sup>1</sup>

$$\left(\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right)\psi_l(r) = E\psi_l(r) \quad (9.7)$$

d'accordo con l'Eq.(9.6). Si tratta di studiare per quali valori di  $E$  si hanno soluzioni fisicamente accettabili, cioè che descrivano stati legati. Il problema viene affrontato come segue: si studia la soluzione in prossimità dell'origine  $\psi(\sim 0)$ , la soluzione asintotica  $\psi(\sim \infty)$  per  $r \rightarrow \infty$  e quindi si cercano le soluzioni nella forma

$$\psi(r) = \psi(\sim 0)\psi(\sim \infty)f_l(r) \quad (9.8)$$

<sup>1</sup>l'azione dell'impulso radiale sulla funzione d'onda è  $\mathbf{p}_r = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r} = r^{-1}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right) \cdot \vec{r} = \frac{\hbar}{i}r^{-1}\frac{d}{dr}r$

in maniera che le condizioni all'origine ed all'infinito siano automaticamente soddisfatte e si deve solo determinare  $f_l(r)$ .

- *comportamento all'origine* In prossimità dell'origine la barriera centrifuga, che va come  $r^{-2}$ , prevale sul potenziale coulombiano, che va come  $r^{-1}$ , e l'equazione radiale si può approssimare

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right) \psi(\sim 0) = 0, \quad (9.9)$$

dove il primo termine è  $p_r^2$ . La soluzione fisicamente accettabile è  $r\psi(\sim 0) = r^{l+1}$ .

- *comportamento all'infinito* All'infinito il campo coulombiano ed il campo centrifugo si possono trascurare e l'equazione radiale si scrive

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - E\right) \psi(\sim \infty) = 0 \quad (9.10)$$

la cui soluzione fisicamente accettabile è  $r\psi(\sim \infty) \sim e^{-kr}$ , dove  $k = \sqrt{-2mE/\hbar^2}$ . L'esponentiale negativo garantisce una rapida diminuzione della probabilità di trovare l'elettrone allontanandosi dalla regione d'interazione.

- *equazione radiale* Incorporando le due soluzioni estreme nella funzione d'onda, l'equazione d'onda radiale diventa una equazione di Laplace per la funzione  $f_l(r)$ . Introducendo l'espressione del campo coulombiano  $V(r) = -e^2/r$ , dove  $e$  è la carica dell'elettrone, e la costante  $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$ , l'equazione radiale si scrive in termini della variabile adimensionata  $x = kr$

$$\left[x \frac{d^2}{dx^2} + 2(l+1-x) \frac{d}{dx} - 2\left(l+1 - \frac{1}{ka}\right)\right] f_l(x) = 0 \quad (9.11)$$

Sviluppando  $f_l(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \dots$  in serie attorno all'origine l'equazione radiale si trasforma in un sistema infinito di equazioni algebriche per i coefficienti  $c_i$

$$(2l+2)c_1 = 2\left(l+1 - \frac{1}{ka}\right)c_0 \quad (9.12)$$

$$2(2l+3)c_2 = 2\left(l+2 - \frac{1}{ka}\right)c_1 \quad (9.13)$$

$$\dots\dots \quad (9.14)$$

Si può fissare la costante di normalizzazione tale che  $c_0 = 1$ . La soluzione viene chiamata serie ipergeometrica confluyente e può essere studiata asintoticamente per  $r \rightarrow \infty$ . Si trova che  $f_l$  diverge più rapidamente di quanto  $e^{-kr}$  converga. Quindi con questa classe di soluzioni non ci sono stati legati. L'unica possibilità è che per speciali valori dell'energia la serie si riduca ad un polinomio, perchè qualunque polinomio per  $r \rightarrow \infty$  diverge meno rapidamente di quanto l'esponentiale converga. Questa classe di soluzioni è accettabile. Si vede così come nasce la quantizzazione dell'energia quando si vogliono determinare soluzioni che corrispondono a stati legati, cioè funzioni d'onde la cui probabilità associata va rapidamente a zero al di fuori di una regione limitata dello spazio.

Vediamo in dettaglio come nascono gli stati legati. Scegliamo il parametro  $E$  tale che  $ka = 1/l + 1$  allora dall'Eq.(9.12)  $c_1 = 0$ , dall'Eq.(9.13)  $c_2 = 0$  e così tutti gli altri coefficienti. Per questa scelta di  $E$  la soluzione  $f_l = c_0 = 1$  e la funzione d'onda radiale completa si scrive a meno del fattore di normalizzazione

$$\psi_l(r) = r^l e^{-kr} \quad (9.15)$$

Scegliamo ora il parametro  $E$  tale che  $ka = \frac{1}{l+2}$ , allora  $c_1 \neq 0$ , ma  $c_2 = 0$  e così anche tutti gli altri coefficienti. Per questa seconda scelta di  $E$  la funzione d'onda radiale completa si scrive

$$\psi_l(r) = r^l e^{-kr} (1 + c_1 x) \quad (9.16)$$

Su questa linea si generano tutti gli autovalori ed autovettori della Hamiltoniana che corrispondono a stati legati.

## 9.4 Spettro dell'atomo di idrogeno

Per induzione dai due casi precedenti si ricava facilmente la formula generale degli autovalori  $E_n$  ( $n = \nu$ )

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left( \frac{1}{l+1+n'} \right)^2 \quad (n' = 0, 1, 2, \dots) \quad (9.17)$$

$E_n$  dipende da  $n'$  e da  $l$  attraverso la combinazione  $n=l+1+n'$ , che prende il nome di numero quantico principale. A un dato  $n$  corrisponde un definito autovalore di energia, ma non un singolo autostato che dipende anche da altri numeri quantici, cioè  $l$  ed  $m$ . Fissato  $n$ ,  $l$  varia da 0 a  $n-1$  e ad ogni  $l$  corrispondono  $2l+1$  valori di  $m$ , per cui la degenerazione del livello energetico  $E_n$  è data da

$$\mathcal{N} = \sum_0^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (9.18)$$

Concludendo gli autostati dell'atomo di idrogeno sono autostati simultanei di  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{L}^2$  ed  $\mathbf{L}_z$  caratterizzati dai numeri quantici  $n, l$  ed  $m$ :

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \psi_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega) \quad (9.19)$$

con autovalori dati dalla Eq.(9.17). Notiamo che la funzione d'onda radiale non dipende da  $m$ . Lo stato fondamentale corrisponde ad  $n=1, l=0, m=0$  con energia  $E_1 = \hbar^2/2ma^2$ , dove  $a$  prende il nome di raggio di Bohr, perchè indica l'ordine di grandezza delle dimensioni dell'atomo di idrogeno. Ricordando la definizione di  $a$  si trova che  $a \simeq 0.53\text{\AA}$  e quindi  $E_1 \simeq -13.5$  eV. L'energia decresce (in valore assoluto) come  $n^2$ , quindi  $E_2 = E_1/4, E_3 = E_1/9, \dots$  avvicinandosi a zero molto rapidamente, come mostrato in Fig.9.2.  $E = 0$  è la soglia del continuo, cioè il confine tra lo spettro di energia degli stati legati e quello degli stati non legati. Quest'ultimo prende il nome di continuo perchè non è quantizzato, in quanto non corrisponde a nessuna condizione di confinamento. In effetti corrisponde a stati di diffusione come vedremo dopo.

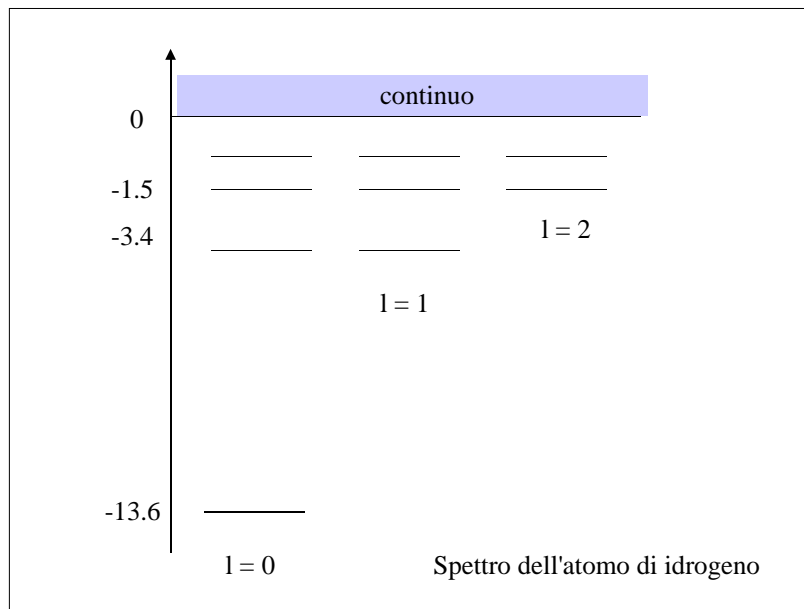


Figura 9.2: Spettro dell'atomo d'idrogeno