

L' ATOMO DI IDROGENO

vedi per es. un qualsiasi testo di istituzioni di fisica teorica o struttura della materia

L' atomo di idrogeno è un sistema costituito da due particelle (elettrone e protone) soggette ad un potenziale di interazione coulombiano. L'hamiltoniana dell'atomo di idrogeno, nella rappresentazione delle coordinate cartesiane è:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

dove m_1 è riferito al protone, m_2 all' elettrone e $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ il potenziale coulombiano. Il potenziale dipende solo dalla distanza, quindi è invariante per traslazioni e rotazioni. Risulta conveniente passare alle coordinate del centro di massa. Definiamo:

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \Rightarrow \begin{cases} x = x_1 - x_2 \\ y = y_1 - y_2 \\ z = z_1 - z_2 \end{cases} \quad (1)$$

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \begin{cases} X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{M} \\ Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{M} \\ Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{M} \end{cases} \quad (2)$$

Nella (2) $M = m_1 + m_2$ è la massa totale del sistema. Si ha:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} \right) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2 \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial X} + \left(\frac{m_1}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2}$$

Analogamente si calcolano i termini $\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$; $\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$.

Sostituendo nell' hamiltoniana troviamo \hat{H} nelle coordinate del centro di massa:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mathbf{m}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) - \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \quad (3)$$

dove $\mathbf{m} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ è la massa ridotta del sistema.

La (3) può essere pensata come la somma di due hamiltoniane indipendenti. La prima è

$-\frac{\hbar^2}{2\mathbf{m}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$; è l' hamiltoniana di una particella di massa \mathbf{m} che si muove nel potenziale coulombiano $V(x, y, z)$; è l'hamiltoniana del cosiddetto moto relativo attorno al centro

di massa. La seconda è $-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right)$; si riferisce al centro di massa ed è l'hamiltoniana

di una particella libera. Il centro di massa dell' atomo di idrogeno si comporta dunque come un sistema isolato.

La funzione d'onda totale è dunque il prodotto della funzione d'onda del centro di massa e della funzione d'onda del moto relativo: $\mathbf{y} = \mathbf{y}_B \mathbf{y}_{rel} = c e^{\frac{i\vec{P}\cdot\vec{R}}{\hbar}} \mathbf{y}_{rel}$; dove $\mathbf{y}_B = c e^{\frac{i\vec{P}\cdot\vec{R}}{\hbar}}$ è la funzione d'onda di una particella libera (\vec{P} è l'impulso totale, c è una costante di normalizzazione).

Per trovare la funzione d'onda del moto relativo, che indichiamo con $\psi(x,y,z)$, risolviamo la sua equazione di Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \mathbf{y}(x, y, z) + V(x, y, z) \mathbf{y}(x, y, z) = E \mathbf{y}(x, y, z) \quad (4)$$

Nella (4) $V(x,y,z)$ è il potenziale $-\frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$ se il sistema è un atomo di idrogeno,

$-\frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$ se il sistema è un atomo idrogenoide, cioè un atomo costituito da Z protoni ed un elettrone.

E' conveniente, per risolvere l' equazione, passare in coordinate polari sferiche; si può dimostrare che in tali coordinate l' operatore ∇^2 acquista la forma:

$$\nabla^2 = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \sin^2 \mathbf{q}} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{f}^2} - \frac{1}{r^2 \sin \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right)$$

Mentre il potenziale si scrive semplicemente $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ (nel sistema cgs).

In questo modo vediamo che è possibile effettuare una separazione delle variabili, ciò ci permette di trovare soluzioni del tipo:

$$\mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{f}) = R(r) \Theta(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{f}) \quad (5).$$

Mostriamo che esistono soluzioni dell' equazione:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{f}) + V(r) \mathbf{y}(x, y, z) = E \mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{f}) \quad (6)$$

che si separano nel prodotto di tre funzioni, ciascuna delle quali dipende da solo una delle coordinate, sostituendo la (6) nella (5) scritta con ∇^2 in coordinate polari:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R \Theta \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \mathbf{q}} \frac{\partial^2 R \Theta \Phi}{\partial \mathbf{f}^2} - \frac{1}{r^2 \sin \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{\partial R \Theta \Phi}{\partial \mathbf{q}} \right) \right] + V(r) R \Theta \Phi = E R \Theta \Phi \Rightarrow$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\Theta \Phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R \Theta}{r^2 \sin^2 \mathbf{q}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{f}^2} - \frac{R \Phi}{r^2 \sin \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{\partial \Theta}{\partial \mathbf{q}} \right) \right] + V(r) R \Theta \Phi = E R \Theta \Phi .$$

Moltiplichiamo per $-\frac{2m^2 \sin^2 \mathbf{q}}{\hbar^2 R \Theta \Phi}$ ottenendo:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\mathbf{f}^2} = -\frac{\sin^2 \mathbf{q}}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \mathbf{q}}{\Theta} \frac{d}{d\mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{d\Theta}{d\mathbf{q}} \right) - \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \mathbf{q} [E - V(r)]$$

Osserviamo che al primo membro abbiamo una funzione solo di \mathbf{f} ed al secondo membro una funzione solo di r e Θ . L'uguaglianza delle due funzioni implica che esse siano entrambe uguali ad una costante, che indichiamo con $-m^2$. Si ha dunque:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\mathbf{f}^2} = -m^2 \quad (7)$$

$$-\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{1}{\Theta \text{sen} \mathbf{q}} \frac{d}{d\mathbf{q}} \left(\text{sen} \mathbf{q} \frac{d\Theta}{d\mathbf{q}} \right) - \frac{2\mathbf{m}}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = -\frac{m^2}{\text{sen}^2 \mathbf{q}} \quad (8)$$

Dalla (7) si ricava:

$$\Phi = A e^{im\mathbf{f}} \quad (9)$$

Dove A è una costante di normalizzazione. Poiché deve essere $\Phi(\mathbf{f}) = \Phi(\mathbf{f} + 2\mathbf{p})$, m deve essere un intero positivo o negativo.

Risolviamo adesso la (8):

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mathbf{m}}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = \frac{m^2}{\text{sen}^2 \mathbf{q}} - \frac{1}{\Theta \text{sen} \mathbf{q}} \frac{d}{d\mathbf{q}} \left(\text{sen} \mathbf{q} \frac{d\Theta}{d\mathbf{q}} \right).$$

Come prima, osserviamo che al primo membro abbiamo una funzione solo di r ed al secondo una funzione solo di Θ . L'uguaglianza tra le due funzioni implica ancora una volta che esse siano entrambe uguali ad una certa costante, che indichiamo con $l(l+1)$. Si ha dunque:

$$\frac{m^2}{\text{sen}^2 \mathbf{q}} - \frac{1}{\Theta \text{sen} \mathbf{q}} \frac{d}{d\mathbf{q}} \left(\text{sen} \mathbf{q} \frac{d\Theta}{d\mathbf{q}} \right) = l(l+1) \Theta \quad (10)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mathbf{m}}{\hbar^2} [E - V(r)] R = l(l+1) \frac{R}{r^2} \quad (11)$$

Abbiamo già risolto l'equazione (10) per trovare gli autovalori del momento angolare, pertanto riconosciamo nel prodotto di Θ e Θ le autofunzioni di L^2 ed L_z , cioè le armoniche sferiche, m ed l sono, appunto, i loro numeri quantici.

Prendiamo ora in considerazione la $R(r)$; è facile dimostrare che $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR)$ ed essendo per il sistema protone elettrone $\mathbf{m} \approx m_e$ dalla (11) otteniamo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)R}{r^2} = \left[E + \frac{e^2}{r} \right] R$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} \right] rR = ErR$$

e, ponendo $u = rR$, otteniamo infine:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} \right] u = Eu \quad (12)$$

Riscriviamo l'equazione (12) facendo le seguenti posizioni:

$r = a_0 \mathbf{r}$ con $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,053 \text{ nm}$, raggio di Bohr; $E = E_R \mathbf{e}$, con $E_R = \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_0} = 13,6 \text{ eV}$,

energia di Rydberg.

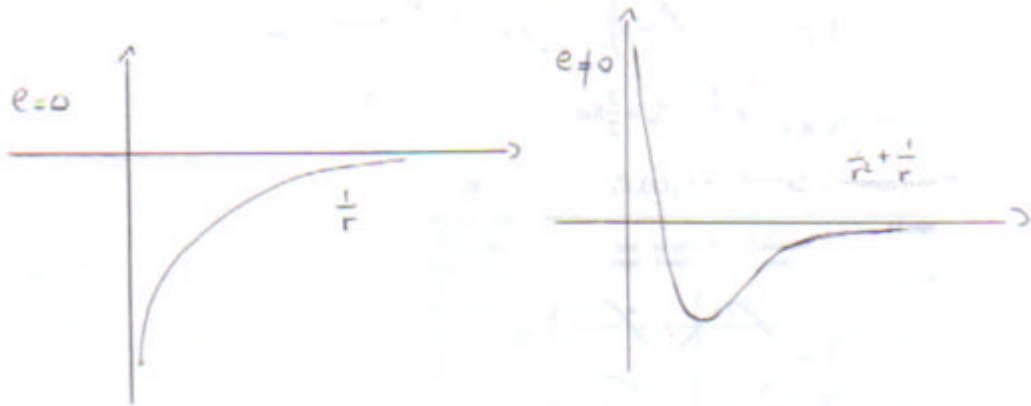
Sostituendo:

$$-\frac{d^2 u}{d\mathbf{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\mathbf{r}^2} u - \frac{2}{\mathbf{r}} u = \mathbf{e} u \quad (13)$$

La (13) è l'equazione del moto per una particella in un potenziale efficace $V_{\text{eff}} = \frac{l(l+1)}{\mathbf{r}^2} - \frac{2}{\mathbf{r}}$.

Esso è la somma di due termini, uno attrattivo dovuto all'interazione colombiana, l'altro repulsivo centrifugo; quest'ultimo nasce dal fatto che ci siamo messi nel sistema di riferimento del centro di massa, attorno al quale il sistema ruota.

Possiamo allora distinguere due casi: $l = 0$ ed $l \neq 0$, poiché V_{eff} cambia notevolmente:



Cerchiamo gli stati legati del sistema, essi si avranno per valori di energia negativi.

Se $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ la (13) è approssimata dall'equazione $-\frac{d^2 u}{d\mathbf{r}^2} = \mathbf{e} u$, che ha per soluzione una funzione

del tipo $u(\mathbf{r}) = e^{-b\mathbf{r}}$, con $\mathbf{e} = -b^2 < 0$. Per $\mathbf{r} \rightarrow 0$, possiamo trascurare $\frac{2}{\mathbf{r}}$ rispetto a $\frac{l(l+1)}{\mathbf{r}^2}$ ed

anche $\mathbf{e} u$ è trascurabile in quanto u deve mantenere un valore finito dappertutto, ed in particolare nell'origine. La (13) è perciò approssimata dalla:

$$\frac{d^2 u}{d\mathbf{r}^2} = \frac{l(l+1)}{\mathbf{r}^2} u,$$

la quale ammette soluzioni del tipo $u(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^{-l}$, $u(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^{l+1}$, la prima delle quali non è però fisicamente accettabile perché così la u divergerebbe all'infinito.

Una soluzione della (13) che tiene conto del giusto comportamento all'origine ed all'infinito è dunque:

$$u(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^{l+1} e^{-b\mathbf{r}} \quad (14).$$

Ricordando che $u(\mathbf{r}) = e^{-b\mathbf{r}}$, otteniamo $R(\mathbf{r}) = \frac{u(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} = \mathbf{r}^l e^{-b\mathbf{r}}$, possiamo quindi notare i due diversi andamenti per $l = 0$ ed $l \neq 0$.

Per $l=0$ otteniamo $u(\mathbf{r}) = e^{-br}$, essa è la soluzione della (13) nel caso di $V_{eff} = -\frac{2}{\mathbf{r}}$, cioè nel caso

di un potenziale efficace puramente colombiano. Notiamo che $R(0)=1$, e dunque è non nulla l'ampiezza di probabilità di trovare l'elettrone ad $r=0$. Gli stati caratterizzati dall' avere $l=0$ sono gli stati a simmetria sferica(perché le funzione soluzioni della (4.40) sono indipendenti da \mathbf{q} e \mathbf{f}), e sono chiamati stati s. Questo risultato vale però nell' approssimazione che il nucleo sia considerato puntiforme, perché altrimenti il potenziale non avrebbe l' andamento $\frac{1}{r}$.

Nel caso in cui sia $l=0$ invece l' ampiezza di probabilità di trovare l' elettrone al nucleo è nulla.

Sostituiamo la soluzione (14) nell' equazione (13), si trova:

$$\frac{d^2}{d\mathbf{r}^2} (\mathbf{r}^{l+1} e^{-br}) + \frac{l(l+1)}{\mathbf{r}^2} \mathbf{r}^{l+1} e^{-br} - \frac{2}{\mathbf{r}} \mathbf{r}^{l+1} e^{-br} = e \mathbf{r}^{l+1} e^{-br} \Rightarrow$$

$$-l(l+1) \mathbf{r}^{l-1} e^{-br} + b(l+1) \mathbf{r}^l e^{-br} + b(l+1) \mathbf{r}^l e^{-br} - b^2 \mathbf{r}^{l+1} e^{-br} + l(l+1) \mathbf{r}^{l-1} e^{-br} - 2 \mathbf{r}^l e^{-br} = e \mathbf{r}^{l+1} e^{-br} \Rightarrow$$

$$[2b(l+1) - 2] \mathbf{r}^l = (e + b^2) \mathbf{r}^{l+1}.$$

Osservando che $e = -b^2$ la precedente relazione diventa :

$$2[b(l+1) - 1] \mathbf{r} = 0 \quad \forall \mathbf{r},$$

da cui infine otteniamo:

$$b = \frac{1}{l+1}.$$

In corrispondenza, si trova il valore di energia:

$$E = -\frac{E_R}{(l+1)^2} = -\frac{13,6}{(l+1)^2} eV.$$

Tutte le altre soluzioni della (13) si ottengono moltiplicando la (14) per polinomi di grado finito in \mathbf{r} a segni alterni:

$$u_2(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^{l+1} e^{-b_2 r} (c_0 - c_1 \mathbf{r}) \Rightarrow b_2 = \frac{1}{l+2} \Rightarrow E_2 = -\frac{13,6}{(l+2)^2} eV$$

$$u_3(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^{l+1} e^{-b_3 r} (c_0 - c_1 \mathbf{r} + c_2 \mathbf{r}^2) \Rightarrow b_3 = \frac{1}{l+3} \Rightarrow E_3 = -\frac{13,6}{(l+3)^2} eV.$$

Osserviamo che, fissato l' intero l , i possibili valori dell' energia possono essere espressi come:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} eV$$

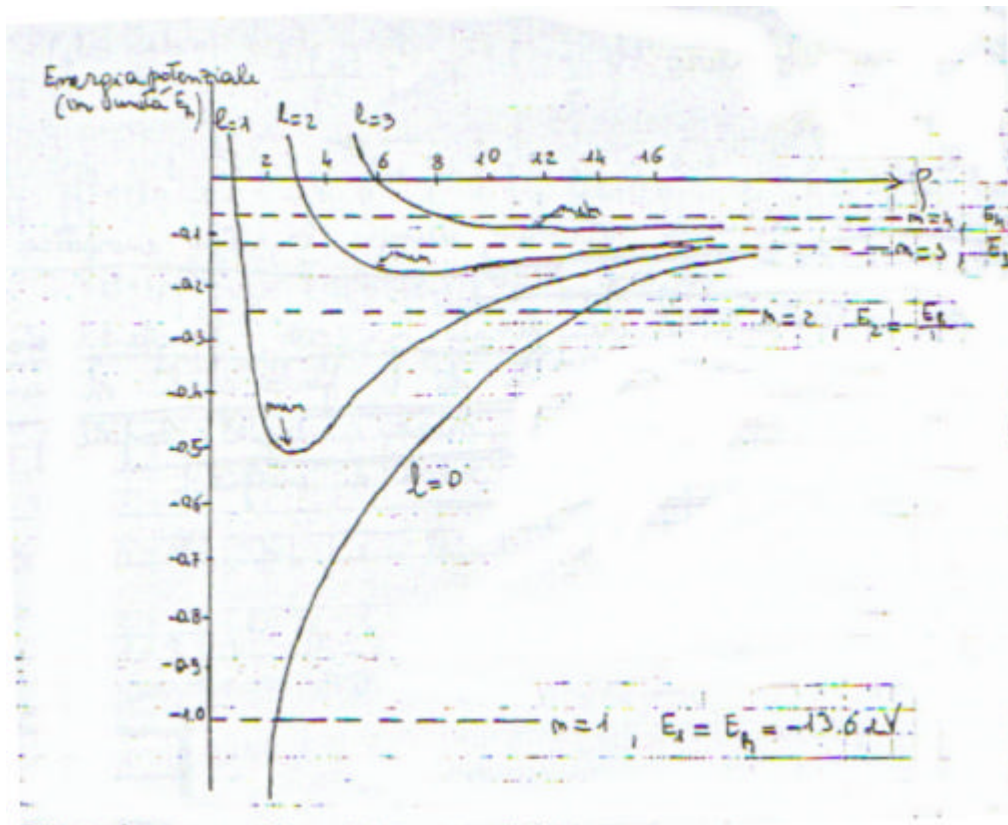
dove n è l' intero $n = l+1; l+2; l+3; \dots$

Notiamo che, fissato n , fissata cioè l' energia, si trovano n valori distinti di l (tutti gli interi compresi tra 0 ed $n-1$) per i quali si hanno stati degeneri.

IL potenziale efficace dipende da l . So dimostra che esso ha un minimo che sale e si sposta verso destra all' aumentare di l . Infatti:

$$\frac{d}{d\mathbf{r}} V_{eff} = -\frac{2l(l+1)}{\mathbf{r}^3} + \frac{2}{\mathbf{r}^2} = 0 \Rightarrow -\frac{l(l+1)}{\mathbf{r}} = -1 \Rightarrow \mathbf{r}_{min} = l(l+1) \text{ da cui:}$$

$$V_{min} = -\frac{1}{l(l+1)} < -\frac{1}{(l+1)^2} = E_{l+1}$$



Fissato n possiamo vedere dal grafico i possibili valori del momento angolare orbitale l considerando le intersezioni tra le energie totali E_n e i potenziali efficaci V_{eff} :

$$n = 1; \quad l = 0$$

$$n = 2; \quad l = 1, 0$$

$$n = 3; \quad l = 2, 1, 0$$

e così via.

Riassumendo, le autofunzioni dell' hamiltoniana dell' atomo di idrogeno sono individuate dai tre numeri quantici m, l, n i quali possono assumere i seguenti valori:

$$\begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m = -l, -l+1; \dots, 0, \dots, l-1, l \end{cases}$$

Per un fissato valore di n , dunque, ci sono n valori distinti di l ai quali corrisponde lo stesso valore di energia; fissato l ci sono poi $2l+1$ valori di m ai quali corrisponde ancora lo stesso valore di energia. La degenerazione totale del livello n -esimo è dunque:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + n = 2 \sum_{l=1}^{n-1} l + n = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2.$$

In effetti, tenendo conto del numero quantico di spin, la degenerazione è $2n^2$.

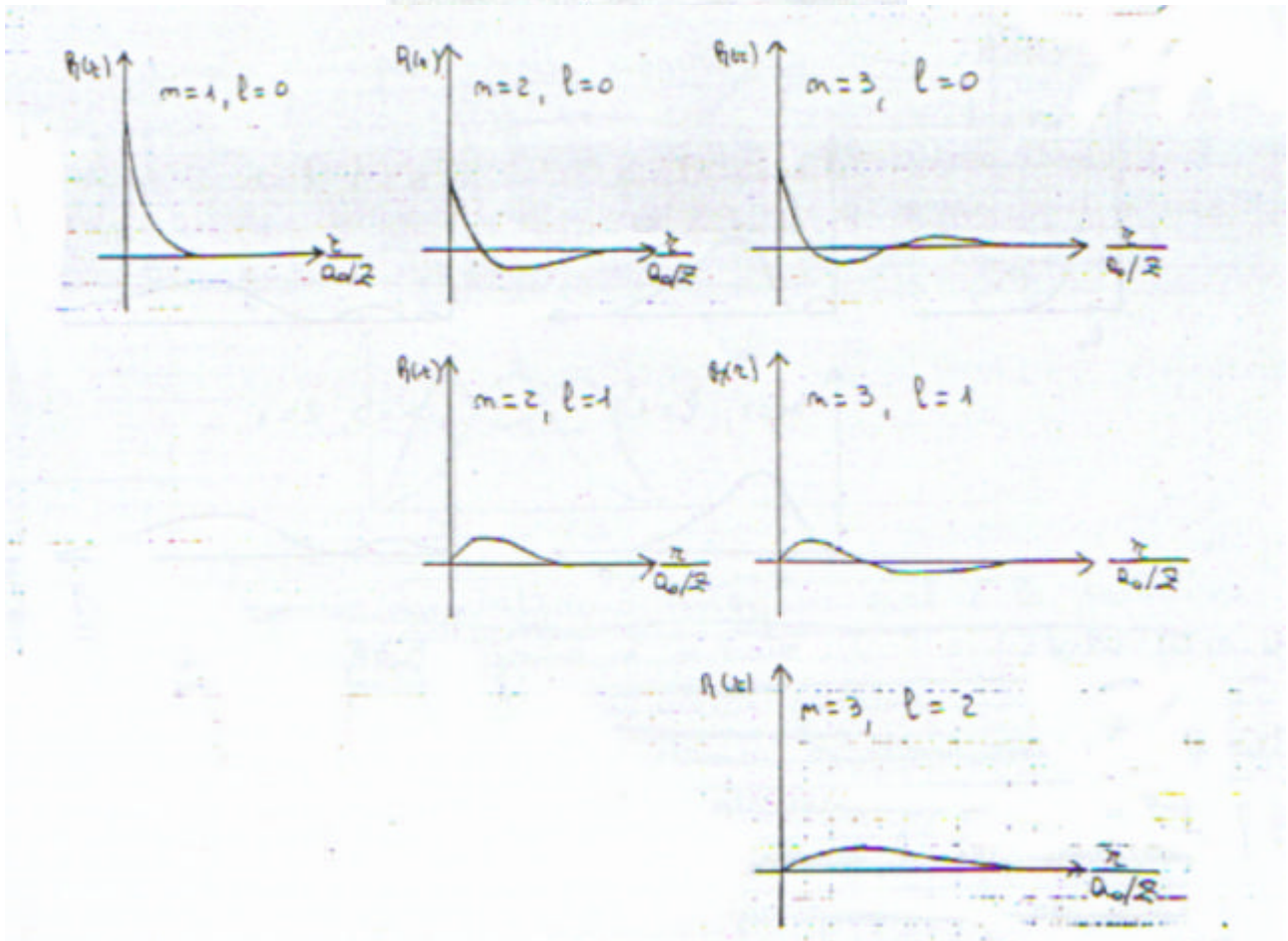
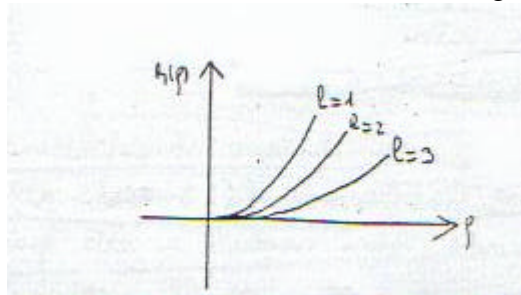
Per individuare lo stato dell' elettrone si definiscono quattro numeri quantici che sono valori associati a certe grandezze che caratterizzano il sistema:

$$\begin{cases} n = \text{numero quantico principale (energia)} \\ l = \text{numero quantico azimutale (momento angolare orbitale)} \\ m = \text{numero quantico magnetico (proiezione del momento angolare)} \\ m_s = \text{numero quantico di spin} \end{cases}$$

La degenerazione è il risultato di certe proprietà della funzione energia potenziale che descrive il sistema. La degenerazione rispetto ad m nasce perché il potenziale dipende solo dalla coordinata r , cosicché esso è a simmetria sferica e l'energia totale dell'atomo è indipendente dalla sua orientazione nello spazio. La degenerazione rispetto ad l è una conseguenza della particolare dipendenza da r del potenziale coulombiano, essa viene rimossa, cioè l'energia dei livelli dipende anche da l , quando il potenziale non è più del tipo $-\frac{const}{r}$, pur restando a simmetria sferica. La degenerazione rispetto ad m può essere invece rimossa solo sovrapponendo al potenziale coulombiano un potenziale non caratterizzato da simmetria sferica.

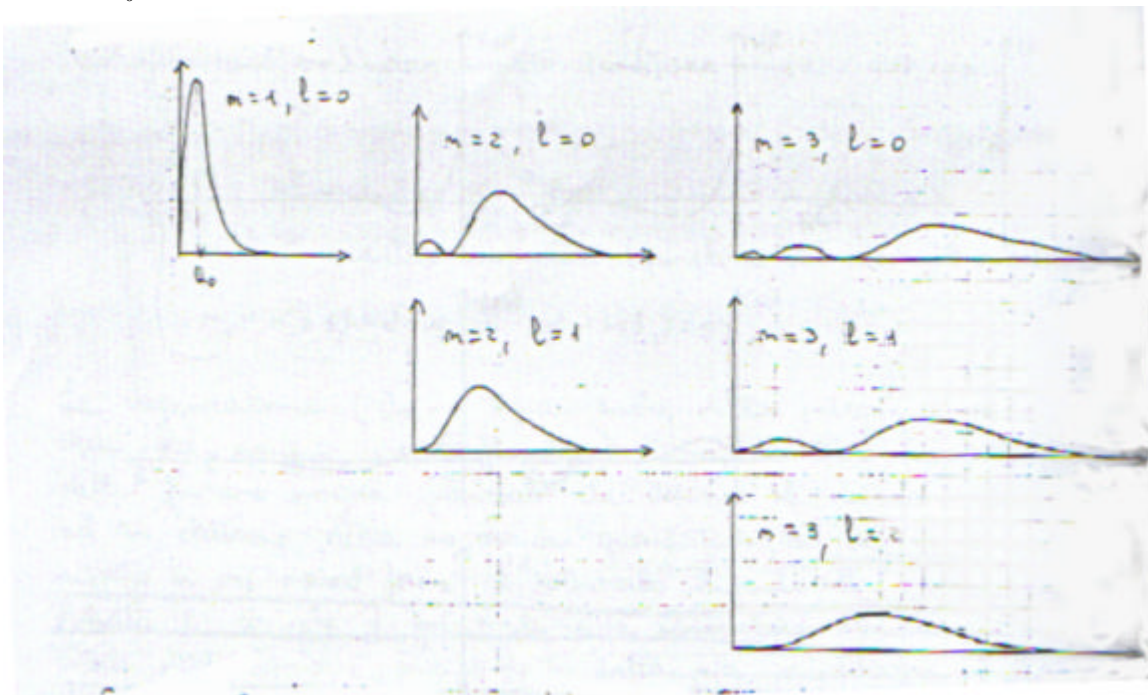
Esaminiamo per l'atomo di idrogeno le funzioni radiali $R_{l,n}(\mathbf{r}) = \frac{u_{l,n}(\mathbf{r})}{r} = r^l e^{-br} \sum_{i=0}^{n-l-1} (-1)^i c_i r^i$ al variare di n ed l .

Il comportamento di $R(\mathbf{r})$ nell'origine è diverso nei due casi $l=0$ ed $l \neq 0$. Abbiamo già osservato che nel primo caso è diversa da zero l'ampiezza di probabilità di trovare l'elettrone a $\mathbf{r}=0$, mentre essa è nulla nel secondo caso. In prossimità dell'origine l'ampiezza di probabilità $R_{l,n}$ diminuisce al crescere di l coerentemente con il fatto che la forza centrifuga allontana dall'origine.



Definiamo la densità di probabilità radiale $P(r)$ in modo che $P(r)dr$ sia la probabilità di trovare l'elettrone in un punto di coordinata radiale compresa tra r ed $r+dr$ integrata sulla corrispondente superficie sferica, cioè: $P_{n,l}(r)dr = 4\pi r^2 |R_{l,n}(r)|^2 dr$, dove i pedici l ed n indicano che la densità di probabilità dipende da tali numeri quantici.

Riportiamo ora la distribuzione della densità di probabilità dell'elettrone $4\pi r^2 |R_{l,n}(r)|^2$ per alcuni valori dei numeri quantici n ed l . Poiché ci riferiamo ad un sistema idrogenoide di numero atomico Z e poiché all'aumentare di Z l'elettrone si avvicina al nucleo, teniamo conto di questo fatto moltiplicando $\frac{r}{a_0}$ per Z . Le curve risultano essere:



Osserviamo che il numero dei nodi è $n-l-1$.