

Atomo di idrogeno

- Particella in campo centrale

Studiamo un sistema costituito da una particella in \mathbb{R}^3 soggetta ad un potenziale centrale: l'Hamiltoniana è data dall'energia cinetica più una funzione potenziale che dipende solo dal modulo del vettore posizione :

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(r) \\ &= \frac{(\mathbf{P}_x^2 + \mathbf{P}_y^2 + \mathbf{P}_z^2)}{2m} + V(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) \end{aligned}$$

La simmetria sferica suggerisce di adottare le coordinate sferiche.

Usando la rappresentazione delle posizioni per gli operatori e ricordando l'espressione dell'operatore di Laplace in coordinate sferiche (vedi), l'**equazione agli autovalori** per l'Hamiltoniano di questo sistema è

$$H(\vec{r}) = E(\vec{r})$$

$$\left[-\hbar^2 \frac{\nabla^2}{2m} + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$$\hbar^2 \frac{\nabla^2}{2m} \psi(\vec{r}) + [E - V(r)] \psi(\vec{r}) = 0$$

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi(r, \theta, \phi) + [E - V(r)] \psi(r, \theta, \phi) = 0$$

Quest'equazione è del tutto simile all'equazione di Laplace (incontrata durante la ricerca di uno sviluppo in serie per funzioni definite su una sfera, vedi).

Si tratta dunque di un'equazione differenziale del second'ordine a derivate parziali.

Adottiamo il metodo di separazione delle variabili :

ponendo

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$$

si può scrivere

$$\frac{1}{r} Y(\theta, \phi) \frac{d^2}{dr^2} (r R(r)) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} R(r) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} Y(\theta, \phi) \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} R(r) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) + [E - V(r)] R(r) Y(\theta, \phi) = 0$$

dividendo tutto per $R(r) Y(\theta, \phi)$ si ha:

$$\frac{1}{r R(r)} \frac{d^2}{dr^2} (r R(r)) + [E - V(r)] = - \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} Y(\theta, \phi) \right) - \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi)$$

come è prassi nel metodo di separazione delle variabili, osserviamo che, poichè la funzione al primo membro non dipende da J e j , affinchè sussista l'uguaglianza per ogni loro valore, i due membri non possono che essere costanti:

$$\begin{cases} \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} Y(\theta, \phi) \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi) \\ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r R(r)) + [E - V(r)] R(r) + \lambda R(r) = 0 \end{cases}$$

Ora, la prima equazione è proprio quella che ha come soluzione le armoniche sferiche

[...]

Le **autofunzioni** per il sistema 'particella in campo centrale' sono il prodotto di una parte radiale per un'armonica sferica :

$$R_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

La parte radiale ha la forma :

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_\mu} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-z} z^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_\mu} \right)$$

dove :

$$= \frac{2Z}{n a_{\mu}} r \quad ; \quad a_{\mu} = \frac{4}{\mu} \frac{\hbar^2}{e^2} = a_B \frac{m}{\mu}$$

$$a_B = \frac{4}{m} \frac{\hbar^2}{e^2} \quad (\text{raggio di Bohr})$$

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (\text{massa ridotta dell'elettrone}) \quad (\text{B pag. 129})$$

e

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n_r} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n_r - k)! (2l+1+k)! k!} \rho^k \quad (\text{polinomi di}$$

Laguerre)

$$\text{dove } n_r = n - l - 1$$

Mentre ricordiamo che le armoniche sferiche hanno la forma :

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{armoniche sferiche})$$

dove

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad (\text{funzioni di Legendre})$$

Vediamo che i numeri quantico hanno il seguente comportamento :

$$n = 0, 1, 2 \dots$$

$$l = 1, 2, 3, \dots, n-1$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l.$$

Per la nomenclatura dei numeri quantici diciamo che :

$$n = \text{numero quantico principale (Bransden 133)}$$

$$l = \text{numero quantico di momento angolare orbitale (B. 84)}$$

m_l = numero quantico magnetico (B. 84)

Notazione spettroscopica

[...]

• autostato fondamentale

A partire dalla formula generale si ha :

$$\psi_{000}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_B} r} \quad (\text{funzione d'onda})$$

(vedi Bransden p 140 tavola 3.1)

La formula che invece fornisce gli **autovalori** è

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2 a_B n^2} \quad (\text{autovalori})$$

qui Z è il numero atomico, in quanto queste formule sono valide anche per ioni con un unico elettrone (atomi idrogenoidi)