

Capitolo 1

Atomo di idrogeno

1.1 Il problema dei due corpi e il moto in un campo centrale

Il problema del moto di due particelle interagenti nella meccanica quantistica può essere ridotto al problema di una sola particella, in modo analogo a come può essere fatto in meccanica classica.

L'hamiltoniano di due particelle (con massa m_1 ed m_2) che interagiscono secondo la legge $V(r)$, dove r è la distanza tra le particelle, ha la forma

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \quad (1.1)$$

Introduciamo in luogo dei raggi vettori delle particelle, \vec{r}_1 ed \vec{r}_2 , le nuove variabili

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad ; \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (1.2)$$

dove \vec{R} è il raggio vettore del centro di massa della particella ed \vec{r} è il vettore della distanza mutua. Con un semplice calcolo possiamo ottenere le espressioni dell'operatore di energia cinetica in termini degli impulsi coniugati alle variabili \vec{R} ed \vec{r} . Si ha:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial R_x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial R_x} + \frac{\partial R_y}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial R_y} + \frac{\partial R_z}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial R_z} + \frac{\partial r_x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r_x} + \frac{\partial r_y}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r_y} + \frac{\partial r_z}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r_z} = \\ &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial R_1} + \frac{\partial}{\partial r_1} \end{aligned} \quad (1.3)$$

e dunque

$$\vec{\nabla}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{\nabla}_R + \vec{\nabla}_r. \quad (1.4)$$

Analogamente si trova

$$\vec{\nabla}_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{\nabla}_R - \vec{\nabla}_r. \quad (1.5)$$

Prendendo il quadrato di queste espressioni otteniamo per i laplaciani:

$$\vec{\nabla}_1^2 = \frac{m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \vec{\nabla}_R^2 + \vec{\nabla}_r^2 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_r \quad (1.6)$$

$$\vec{\nabla}_2^2 = \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} \vec{\nabla}_R^2 + \vec{\nabla}_r^2 - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_r. \quad (1.7)$$

Allora

$$\frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 = \frac{1}{m_1 + m_2} \nabla_R^2 + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \nabla_r^2 \quad (1.8)$$

L'hamiltoniana delle due particelle prende allora, in termini delle variabili del centro di massa e del moto relativo, la forma:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) \quad (1.9)$$

dove

$$\vec{P} = -i\hbar \vec{\nabla}_R \quad ; \quad \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}_r \quad (1.10)$$

ed abbiamo introdotto la massa totale del sistema

$$M = m_1 + m_2 \quad (1.11)$$

e la massa ridotta

$$m = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^{-1} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (1.12)$$

L'hamiltoniano si scompone quindi nella somma di due parti indipendenti. Partendo da questo fatto si può cercare la soluzione dell'equazione di Shrödinger del sistema nella forma:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad (1.13)$$

dove la funzione $\psi(\vec{R})$ descrive il moto del centro di massa, come moto libero di una particella di massa $M = m_1 + m_2$, e $\psi(\vec{r})$ descrive il moto

relativo delle particelle come moto di una particella di massa m in un campo a simmetria centrale $V = V(r)$. L'equazione di Shrödinger del moto di una particella nel campo a simmetria centrale ha la forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (1.14)$$

In questa equazione $E = E_{tot} - \frac{\bar{P}^2}{2M}$ è l'energia interna del sistema delle due particelle, ossia l'energia restante a seguito della sottrazione dell'energia cinetica associata al moto traslatorio del sistema nel suo insieme. Risulta conveniente studiare l'equazione 1.14 in coordinate polari. A tale scopo deriviamo in primo luogo una relazione tra l'operatore laplaciano ed il quadrato L^2 del momento angolare orbitale. Si ha:

$$\begin{aligned} L^2 &= (\vec{r} \wedge \vec{p})^2 = -\hbar^2 (\vec{r} \wedge \vec{\nabla})^2 = -\hbar^2 (\vec{r} \wedge \vec{\nabla})_i (\vec{r} \wedge \vec{\nabla})_i = \\ &= -\hbar^2 \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} r_j \partial_k r_l \partial_m = \\ &= -\hbar^2 (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) r_j \partial_k r_l \partial_m = \\ &= -\hbar^2 (r_j \partial_k r_j \partial_k - r_j \partial_k r_k \partial_j) \end{aligned} \quad (1.15)$$

facendo uso della seguente relazione

$$\partial_k r_j = r_j \partial_k + \delta_{kj} \quad (1.16)$$

è possibile scrivere la 1.15 come:

$$\begin{aligned} &= -\hbar^2 [r_j (r_j \partial_k + \delta_{kj}) \partial_k - (\partial_k r_j - \delta_{kj}) r_k \partial_j] = \\ &= -\hbar^2 [r_j r_j \partial_k \partial_k + r_k \partial_j - \partial_k r_k r_j \partial_j + r_j \partial_j] = \\ &= -\hbar^2 \left[r^2 \nabla^2 + 2\vec{r} \cdot \vec{\nabla} - (r_k \partial_k + \delta_{kk}) r_j \partial_j \right] = \\ &= -\hbar^2 \left[r^2 \nabla^2 - (\vec{r} \cdot \vec{\nabla})^2 - \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \right]. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Ossia

$$L^2 = r^2 p^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 + i\hbar \vec{r} \cdot \vec{p} \quad (1.18)$$

o, equivalentemente

$$p^2 = \frac{(\vec{r} \cdot \vec{p})^2}{r^2} - i\hbar \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r^2} + \frac{L^2}{r^2}. \quad (1.19)$$

Si noti che in meccanica classica vale la stessa relazione con $\hbar = 0$ ($[p_i, r_j] \rightarrow 0$)

D'altra parte il prodotto scalare $\vec{r} \cdot \vec{p}$ coincide, a meno di un fattore moltiplicativo, con la proiezione dell'operatore gradiente nella direzione del raggio vettore \vec{r} , ossia con la derivata rispetto ad r . Si ha infatti esplicitamente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z} = \\ &= \frac{1}{r} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) = \\ &= \frac{1}{r} \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \end{aligned} \quad (1.20)$$

ossia

$$(\vec{r} \cdot \vec{p}) = -i\hbar \left(\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \right) = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r} \quad (1.21)$$

Sostituendo questa equazione nella relazione 1.19 giungiamo infine all'espressione del laplaciano, in coordinate polari, in termini dell'operatore L^2

$$\begin{aligned} \vec{p}^2 &= -\hbar^2 \nabla^2 = \frac{\hbar^2}{r^2} \left[\left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{L^2}{r^2} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{r^2} \left[r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{L^2}{r^2} \end{aligned} \quad (1.22)$$

o, equivalentemente,

$$\vec{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2 = \frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{r^2} \quad (1.23)$$

L'equazione di Shrödinger del moto di una particella nel campo a simmetria centrale si scrive allora nella forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi + \left[\frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (1.24)$$

Tutta la dipendenza dagli angoli delle coordinate polari, in questa equazione, è contenuta nell'operatore L^2 , che dunque commuta con l'hamiltoniano. Ne segue pertanto che nel moto in un campo a simmetria centrale il momento angolare orbitale si conserva.

Consideriamo ora le autofunzioni simultanee dell'hamiltoniano e dell'operatore L^2 , ossia le f.d.o. degli stati stazionari del sistema con valori determinati del momento angolare l e della sua proiezione lungo l'asse z . Queste funzioni sono della forma

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.25)$$

dove Y_{lm} sono le funzioni armoniche sferiche.

Poiché $L^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$, per la funzione d'onda radiale $R(r)$ si ottiene l'equazione:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) - E \right] R(r) = 0 \quad (1.26)$$

Questa equazione non contiene affatto il valore di $L_z = m$, da cui segue che i livelli di energia sono $(2l+1)$ volte degeneri rispetto alle direzioni del momento angolare.

Effettuiamo nella equazione d'onda per il moto radiale la sostituzione:

$$R(r) = \frac{1}{r} \chi(r) \quad (1.27)$$

Poiché

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{\chi}{r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \chi}{\partial r} - \chi \right) = \\ &= \frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \frac{\partial \chi}{\partial r} - \frac{\partial \chi}{\partial r} \right) = \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} \end{aligned} \quad (1.28)$$

l'equazione radiale si riduce a:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) - E \right] \chi(r) = 0 \quad (1.29)$$

Questa equazione coincide formalmente con l'equazione di Shrödinger unidimensionale per il moto in un campo con energia potenziale

$$V_l(r) = V(r) + \frac{\hbar l(l+1)}{2mr^2} \quad (1.30)$$

uguale alla somma dell'energia $V(r)$ e del termine

$$\frac{\hbar l(l+1)}{2mr^2} = \frac{L^2}{2mr^2} \quad (1.31)$$

che si chiama energia centrifuga. IL problema del moto in un campo a simmetria centrale si riduce, quindi, al problema unidimensionale in una regione semilimitata, $r > 0$.

Carattere unidimensionale ha anche la condizione di normalizzazione della funzione $\chi(r)$, che è definita dall'integrale:

$$\int_0^\infty dr \, r^2 |R(r)|^2 = \int_0^\infty dr \, |\chi(r)|^2 \quad (1.32)$$

É possibile dimostrare che nel moto unidimensionale in una regione semilimitata i livelli energetici non sono degeneri. Si può allora affermare che l'assegnazione del valore dell'energia determina completamente la parte radiale della funzione d'onda. Tenendo anche conto che la parte angolare della funzione d'onda è data completamente dai valori di l ed m , concludiamo che nel moto in un campo a simmetria centrale la f.d.o. è definita completamente da valori E, l, m . In altri termini l'energia, il quadrato del momento angolare e la sua proiezione costituiscono un sistema completo di grandezze fisiche per tale moto.

1.2 Campo Coulombiano

Un caso molto importante di moto in un campo a simmetria centrale è quello del moto in un campo coulombiano

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1.33)$$

($Z = 1$ per l'atomo di idrogeno).

Dalle considerazioni fatte sappiamo che il moto si riduce formalmente ad un moto unidimensionale con energia potenziale efficace

$$V_l(R) = -\frac{Xe^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad (1.34)$$

Riportiamo qui di seguito un grafico di tale potenziale

GRAFICO

Si vede allora che lo spettro degli autovalori negativi dell'energia è discreto e corrisponde agli stati legati del sistema, mentre quello delle energie positive è continuo ed il moto corrispondente si estende da zero all'infinito.

Consideriamo qui in particolare il caso dello spettro discreto ossia degli stati legati degli atomi idrogenoidi.

L'equazione di Shrödinger per le funzioni radiali si scrive:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R(r) - \left(\frac{Ze^2}{r} + E \right) R(r) = 0 \quad (1.35)$$

Per risolvere questa equazione risulta conveniente introdurre in primo luogo delle variabili adimensionali. Dalla precedente equazione risultano evidenti le seguenti uguaglianze dimensionali

$$[E] = \left[\frac{Ze^2}{r} \right] = \left[\frac{\hbar^2}{mr^2} \right] \quad (1.36)$$

ossia

$$[r] = \left[\frac{\hbar^2}{mZe^2} \right] \quad ; \quad [E] = \left[\frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2} \right] \quad (1.37)$$

Introduciamo allora, in luogo dell'energia, una nuova variabile definita da

$$E = -\frac{1}{2n^2} \frac{m(Ze^2)^2}{\hbar^2} \quad (1.38)$$

Per energie negative n è un numero reale positivo.

In luogo del raggio r introduciamo poi la variabile adimensionale ρ definita da

$$r = \frac{n}{2} \frac{\hbar^2}{mZe^2} \rho \quad (1.39)$$

Sostituendovi le 1.38 e 1.39, l'equazione 1.35 diventa:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2mZe^2}{n\hbar^2} \right) \left[\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d}{d\rho} \right) - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R + \left[\frac{2m(Ze^2)^2}{n\hbar^2} \frac{1}{\rho} - \frac{m(Ze^2)^2}{2n^2\hbar^2} \right] R = 0 \quad (1.40)$$

ossia, dividendo per $2m(Ze^2)^2 / (n^2\hbar^2)$ ed esplicitando le derivate:

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} \right] R = 0 \quad (1.41)$$

Consideriamo dapprima le soluzioni asintotiche dell'equazione 1.41 valide per $\rho \rightarrow 0$ (che è un punto singolare) e $\rho \rightarrow \infty$.

Nel limite $\rho \rightarrow 0$ l'equazione 1.41 si riduce a:

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R = 0 \quad (1.42)$$

Cerchiamo una soluzione di questa equazione della forma

$$R(\rho) = \text{cost.} \cdot \rho^s \quad (1.43)$$

Sostituendo questa espressione nell'equazione 1.42 si ottiene:

$$s(s-1) + 2s - l(l+1) = 0 \quad (1.44)$$

ossia

$$s(s+1) = l(l+1) \quad (1.45)$$

che ha come soluzione

$$s = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4l(l+1)}}{2} = \frac{-1 \pm (2l+1)}{2} = \begin{cases} l \\ -(l+1) \end{cases} \quad (1.46)$$

La soluzione $s = -(l+1)$ deve essere scartata perché conduce ad una f.d.o. divergente nell'origine, nell'intorno dell'origine di ha quindi

$$R(\rho) \simeq \rho^l \quad (\rho \rightarrow 0) \quad (1.47)$$

Osserviamo che questo risultato rimane valido per ogni potenziale che nell'origine diverge più lentamente del potenziale centrifugo, ossia più lentamente di $1/r^2$. Il suo significato è che quanto più grande è il valore del momento angolare, tanto più piccolo è la probabilità di trovare la particella nell'origine. Questo risultato è in accordo anche con le previsioni classiche.

Studiando ora l'equazione per grandi ρ , ossia nel limite $\rho \rightarrow \infty$. In tale approssimazione l'equazione 1.41 si riduce a:

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{1}{4}R = 0 \quad (1.48)$$

La cui soluzione è

$$R(\rho) = e^{\pm\rho/2} \quad (1.49)$$

La soluzione che si annulla all'infinito, la sola fisicamente accettabile, è:

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \quad (1.50)$$

In definitiva concludiamo che la soluzione cercata è della forma

$$R(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} w(\rho) \quad (1.51)$$

dove w è una funzione da determinare che deve divergere all'infinito non più rapidamente di una potenza finita di ρ e deve essere finita per $\rho = 0$.

Sostituendo la f.d.o. 1.51 nell'equazione radiale 1.41, e considerando che

$$\frac{dR}{d\rho} = \rho^{l-1} e^{-\rho/2} [lw - \frac{1}{2}\rho w + \rho w'] \quad (1.52)$$

e

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} = \rho^{l-2} e^{-\rho/2} \left[\rho^2 w'' + (2l - \rho) \rho w' + \left(l(l-1) - l\rho + \frac{1}{4}\rho^2 \right) w \right] \quad (1.53)$$

otteniamo per w l'equazione

$$\rho w'' + (2l + 2 - \rho) w' + (n - l - 1) w = 0 \quad (1.54)$$

Cerchiamo per la soluzione $w(\rho)$ un'espressione per serie, poniamo cioè

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (1.55)$$

Sostituendo nell'equazione di w otteniamo:

$$\sum_{k=0}^{\infty} [a_{k+1} k(k+1) + (2l+2)(k+1)a_{k+1} - ka_k + (n-l-1)a_k] \rho^k = 0 \quad (1.56)$$

Poiché la serie sia nulla per ogni valore di ρ devono essere separatamente nulli i coefficienti di ogni potenza di ρ , si deve cioè avere

$$a_{k+1} = \frac{k-n+l+1}{(k+1)(k+2l+2)} a_k \quad (1.57)$$