Risoluzione dell'atomo di idrogeno

Risoluzione dell'atomo di idrogeno

Scriviamo di seguito le equazioni di Schrodinger per un sistema soggetto ad un potenziale centrale $V(r) = -\frac{ZKe^2}{r}$ ad esempio un elettrone che orbita intorno ad un nucleo fisso.

Le equazioni in coordinate cartesiane si scrivono

$$\begin{cases} \hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + V = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right) + V \\ \hat{H}\,\psi(x,y,z,t) = H\,\psi(x,y,z,t) \end{cases}$$

dove
$$\begin{cases} \hat{H} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \\ \hat{p}_i = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i} \end{cases}$$

Dalla I equazione

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

ricavo le autofunzioni $\psi_i(x,y,z)$ con autovalori H_i (19)

dell'energia.

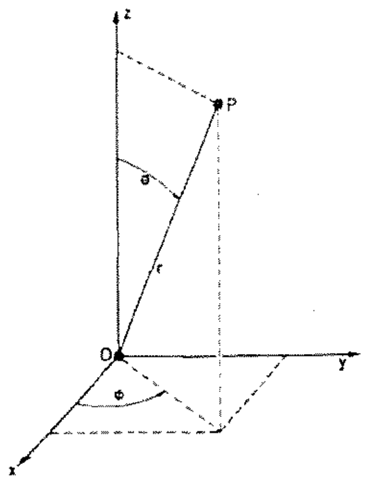
Dalla II equazione

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x},t) = H\psi(\vec{x},t)$$ l'evoluzione temporale

delle autofunzioni

$$\psi(\vec{x},t) = \sum A_i \, \psi_i(\vec{x}) \, e^{-\frac{i H_i t}{\hbar}}.$$

Per risolvere la I equazione passiamo dalle coordinate cartesiane alle coordinate sferiche. (20)



$$x = r\cos\phi\ sen\vartheta \qquad\qquad 0 \le r < \infty$$
$$y = r sen\phi\ sen\vartheta \qquad \text{con} \qquad 0 \le \vartheta \le \pi$$
$$z = r\cos\vartheta \qquad\qquad 0 \le \phi < 2\pi$$

e che

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos\phi\ sen\vartheta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\phi\ \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{1}{r}\frac{sen\phi}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = sen\phi\ sen\vartheta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} sen\phi\ \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{sen\vartheta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} sen\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}$$

l'equazione diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2}\left[\frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{sen^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right] + V(r)\psi = E\psi \qquad (*)$$

A questo punto è interessante scrivere in modo differente l'operatore hamiltoniano.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) = \frac{\hat{p}_r^{\,2}}{2m} + \frac{\hat{p}_t^{\,2}}{2m} + V(r) = \frac{\hat{p}_r^{\,2}}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{r^2 2m} + V(r)$$

dove p_r è la componente radiale della quantità di moto mentre p_t la componente tangenziale.

Si ricava così immediatamente

$$\hat{p}_r^{\,2} = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Considero una soluzione della forma $\psi = \psi_1(r)\, Y_{lm}(\theta, \phi)$

dove $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sono le armoniche sferiche

autofunzioni dell'operatore L^2 e L_z

$$\hat{L}^2\, Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2\, l(l+1)\, Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\hat{L}_z\, Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar\, Y_{lm}(\theta, \phi)$$

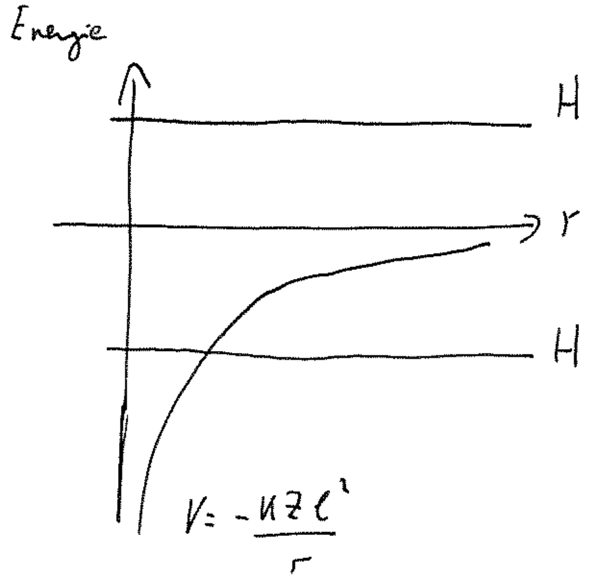
con $l = 0, 1, 2, 3 \ldots$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \ldots \pm l$

Consideriamo ora la quantizzazione dell'energia.

Sostituendo $\psi = \psi_l(r)\, Y_{lm}(\theta, \phi)$ nell'equazione (*)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\psi_l(r)\right) + \left[-\frac{KZe^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]\psi_l(r) = H\,\psi_l(r)$$



Se l'energia totale H è positiva l'elettrone non è legato. Noi siamo interessati agli stati legati in cui H è negativo.

Dall'equazione sopra riportata si ricavano gli autovalori dell'energia

$$H_n = -\left(\frac{KZe^2}{\hbar}\right)\frac{m}{2n^2} = -Z^2\,\frac{1}{n^2}$$

e le autofunzioni

$$\psi_l(r) = \quad R_{nl}(r) \qquad \text{con } l = 0, 1, 2 \ldots (n-1)$$

In definitive

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

con $n = 1, 2, 3$

$l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$

$m = -l, (-l+1), \dots 0, 1, 2 \dots (l-1), l$

$$\begin{cases} \hat{L}^2\, Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\, Y_{lm}(\theta, \phi) \\ \hat{L}_3\, Y_{lm}(\theta, \phi) = m\, Y(\theta, \phi) \\ \hat{H}\, R_{nl}(r) = H\, R_{nl}(r) \end{cases}$$

Armoniche sferiche $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$

$\ell = 0$ $\quad m = 0$ $\quad Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$

$\ell = 1$

$$\begin{cases} m = 1 & Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \, e^{i\phi} \\ m = 0 & Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \\ m = -1 & Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \, e^{-i\phi} \end{cases}$$

$\ell = 2$

$$\begin{cases} m = 2 & Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \, e^{2i\phi} \\ m = 1 & Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \, e^{i\phi} \\ m = 0 & Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3\cos^2\theta - 1\right) \\ m = -1 & Y_{2-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \, e^{-i\phi} \\ m = -2 & Y_{2-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \, e^{-2i\phi} \end{cases}$$

Funzioni radiali $R_{n\ell}(r)$

$n=1$ $\quad \ell=0$ $$R_{10}=\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}\, e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$n=2$ $\quad \ell=0$ $$R_{20}=\frac{1}{\sqrt{2a_0^3}}\left(1-\frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

$\ell=1$ $$R_{21}=\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}}\,\frac{r}{a_0}\, e^{-r/2a_0}$$

$n=3$ $\quad \ell=0$ $$R_{30}=\frac{2}{3\sqrt{3a_0^3}}\left(1-\frac{2r}{3a_0}+\frac{2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$$

$\ell=1$ $$R_{31}=\frac{8}{27\sqrt{6a_0^3}}\,\frac{r}{a_0}\left(1-\frac{r}{6a_0}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$$

$\ell=2$ $$R_{32}=\frac{4}{81\sqrt{30a_0^3}}\,\frac{r^2}{a_0^2}\, e^{-\frac{r}{3a_0}}$$

dove a_0 = Bohr radius $= \hbar^2/\kappa e^2 m$

Lo spin dell'elettrone.

Un'analisi delle linee spettrali dell'atomo di idrogeno rilevano per ogni valore dell'energia due livelli molto vicini tra di loro.

(Struttura fine dell'idrogeno).

Per spiegare questo fenomeno nel 1925 Pauli suggerì che oltre i numeri quantici n l e m che l'elettrone possiede un altro numero quantico s (spin).

Questo spin rappresenta un momento angolare intrinseco alla particella stessa.

$$\begin{cases} S^2 = s(s+1)\hbar^2 \\ S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar \end{cases} \qquad s = \pm \frac{1}{2}$$