

**STRUTTURA DELLA
MATERIA 1:
Fondamenti di fisica atomica**

Maria Peressi

anno accademico 2001/02

ATOMO DI IDROGENO: PROBLEMA A DUE CORPI

Sistema isolato fatto da e^- e p in interazione tra loro

- Fissare sistema di riferimento:

- *Variabili:* $\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p$
Variabili coniugate: $\mathbf{p}_e, \mathbf{p}_p$ con $[\mathbf{r}, \mathbf{p}] = i\hbar$
- *Parametri:* $m_e, m_p, \pm e$

Hamiltoniana del sistema:

$$H = \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_p^2}{2m_p} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|}$$

ATOMO DI IDROGENO:

problema a due corpi $\Rightarrow$
particella in campo esterno

Cambiamento di variabili $\Rightarrow$
separazione in **moto del baricentro** e **moto relativo**.
Definendo:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_p \mathbf{r}_p}{m_e + m_p} \\ \mathbf{r} &= \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p \end{aligned}$$

si ha in corrispondenza:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_p \\ \mathbf{p} &= \frac{m_p \mathbf{p}_e - m_e \mathbf{p}_p}{m_e + m_p} \end{aligned}$$

Da cui:

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} = H_{CM}(\mathbf{P}) + H_{rel.}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$$

con $M = m_e + m_p$, $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$.

Studiare i due problemi e quantizzarli!

ATOMO DI IDROGENO:

schema quantizzazione

moto baricentro e moto relativo

H_{CM} : particella libera
3 gradi di libertà $\Rightarrow$
3 costanti del moto commutanti:
 $[P_i, H_{CM}] = 0$, $[P_i, P_j] = 0$, con $P_i = P_x, P_y, P_z$;
numeri quantici K_x, K_y, K_z

$H_{rel.}$: particella in potenziale centrale
3 gradi di libertà $\Rightarrow$
3 costanti del moto commutanti:
 $[H_{rel.}, \mathbf{L}^2] = 0$, $[H_{rel.}, L_z] = 0$, $[\mathbf{L}^2, L_z] = 0$;
numeri quantici n, ℓ, m

N.B.: separazione completa dei due movimenti
(relativo e del centro di massa):
separazione delle hamiltoniane e delle variabili $\Rightarrow$
energia totale = somma delle energie
funzione d'onda = prodotto delle funzioni d'onda

PROBLEMA

“CENTRO DI MASSA”

$$H_{CM} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M}$$

Autofunzione del C.M. $\Rightarrow$ onda piana $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$:

$$H_{CM}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$$

che é anche autostato dell'impulso:

$$\mathbf{P}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = \hbar\mathbf{K}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$$

Quindi riassumendo:

$|\mathbf{K}\rangle$: autostati di H_{CM} e $\mathbf{P}$

con $E(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$ autovalori di H_{CM}

PROBLEMA

“MOTO RELATIVO”

$$H_{rel.} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}$$

Per TUTTI i problemi con SIMMETRIA SFERICA:

$$[H_{rel.}, L^2]=0, [H_{rel.}, L_z]=0, [L^2, L_z]=0$$

Esplicitando p^2 in rappresentazione $|\mathbf{r}\rangle$ ed usando coordinate polari:

$$H_{rel.} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right) - \frac{e^2}{r}$$

- L_z (e $\mathbf{L}$ in generale) riguardano solo la parte angolare del movimento (non radiale), ma ...
- il termine centrifugo nell'energia $\left(\frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right)$ dipende da TUTTE LE VARIABILI: r, θ, ϕ . La sep. di variabili che qui si può effettuare è diversa dalla separazione tra quelle del C.M. e quelle del moto relativo !
Se cambia l'autovalore per la parte radiale $\Rightarrow$ cambia anche quello per L^2 e L_z (r, θ, ϕ variabili tra loro legate!)

PROBLEMA

“MOTO RELATIVO”:

fattorizzazione funzione d'onda

Possibile comunque una fattorizzazione della fz. d'onda, corrispondente alla separazione tra le variabili r e θ, ϕ :

$$H_{rel.} \Phi(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) = E \Phi(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

$Y_{\ell m}(\theta, \phi)$: **armoniche sferiche**, tali che:

$$\mathbf{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

e

$$L_z Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

N.B.:

- questa fattorizzazione e le soluzioni parte angolare (armoniche sferiche) sono COMUNI a TUTTI I PROBLEMI A SIMMETRIA SFERICA
- gli autostati simultanei di L_z e $\mathbf{L}^2$ nello spazio (θ, ϕ) sono univocamente determinati (no degenerazioni) $\Rightarrow$ non solo **possibile**, ma anche **necessario** che la forma degli autostati simultanei di $H_{rel.}$, $\mathbf{L}^2$ e L_z sia:
 $\Phi(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$
- ciò che dipende dalla particolare espressione del potenziale radiale é la $\Phi(r)$

SOLUZIONE DELL'EQUAZIONE RADIALE: GENERALITA'

$$H_{rel.}\Phi(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi) = E\Phi(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

Semplificando per $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ si ha:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] \Phi(r) = E\Phi(r)$$

NB: **Il movimento radiale (cioé la $\Phi(r)$) DIPENDE dal n. quantico del MOMENTO ANGOLARE ℓ** , oltre che da un numero quantico n dell'energia E

(le variabili r e θ, ϕ NON sono separabili *fisicamente*)

• Soluzioni con il corretto comportamento asintotico:

$$r \rightarrow \infty \text{ termine dominante nell'eq. diff.: } -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} \Phi(r) = E\Phi(r)$$

$$\Rightarrow \Phi(r) \sim \exp\left(-\sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} r\right) \text{ con } E < 0$$

$$r \rightarrow 0 \text{ termine dominante nell'eq. diff.: quello centrifugo}$$

$$\Rightarrow \Phi(r) \sim r^\ell$$

(altre da escludere fisicamente perché con poli all'origine)

$$0 < r < \infty \text{ termine coulombiano controlla l'andamento a valori intermedi di } r$$

AUOTFUNZIONI PROPRIE DELL'EQ. RADIALE

In generale:

- le autofunzioni proprie dell'eq. radiale sono:

$$\Phi(r) = R_{\ell,E}(r) = r^\ell F_{\ell,E}(r) \exp\left(-\sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} r\right)$$

con $F_{\ell,E}(r)$ polinomi.

- gli autovalori sono:

$$E_n = -\frac{Ry_\mu}{n^2} \quad \text{con} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

dove $Ry_\mu = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = 13.6eV$

- per cui le autof. diventano indicizzabili anche con n (scriviamo $R_{n,\ell}(r)$)

SPETTRO DI $H_{rel.}$

infiniti stati legati
gli autovalori dello
spettro discreto

si addensano in
prossimità dello
zero dell'energia

scarsa risoluzione tra spettro continuo e discreto in prossimità dello zero dell'energia.

UNITA' DI MISURA

- Moto relativo $\Rightarrow$ Particella in campo esterno $\Rightarrow$
operatori $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$ e H :
un'unità di misura per un'osservabile determina le altre.
- Ad es. per l'atomo di H per l'energie é:

$$Ry_{\mu} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = 13.6 eV,$$

ma dall'andamento asintotico di $R_{\ell,E}(r)$ segue la definizione dell'unità di misura per la lunghezza:

$$R_{\ell,E}(r) \sim \exp\left(-\sqrt{\frac{1}{n^2} \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} r}\right) = \exp\left(-\frac{1}{n} \frac{r}{a_0}\right)$$

se si pone

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

- atomi IDROGENOIDI (1 elettrone, nucleo carica Z):

$$H_{rel.} = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \approx 0.529 \text{Å}$$

allora:

$$Ry_{\mu}(Z) = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2}$$
$$a_0(Z) = \frac{\hbar^2}{\mu Z e^2}$$

Ancora autovalori ed autovettori: degenerazione degli stati

Autostati del moto relativo:

$$|n, \ell, m\rangle = \psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

$$\begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots \\ \ell = 0, 1, \dots, n-1 \\ \quad = s, p, d, \dots \text{ (notazione spettroscopica)} \\ |m| \leq \ell \end{cases}$$

Degenerazione:

fissato n , ci sono n stati con la stessa energia e diverso ℓ , e, fissato anche ℓ , ci sono $2\ell + 1$ stati con la stessa energia e diverso $m \Rightarrow$ n^2 stati degeneri
(NB: SENZA considerare lo spin dell'elettrone)

Osservazioni:

- la degenerazione su m ($[2\ell + 1]$ stati) è comune a TUTTI i problemi con simmetria sferica
- la degenerazione su ℓ invece è ESCLUSIVA del POTENZIALE COULOMBIANO (degenerazione “accidentale”)

Autostati di H: caratteristiche qualitative

Usando unità di misura atomiche:

$$\begin{aligned}R_{10} &= 2e^{-r} \\ R_{20} &= 2^{-3/2}(2-r)e^{-r/2} \\ R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{3}}2^{-3/2}e^{-r/2} \\ R_{nl} &= \dots r^\ell (\dots) e^{-r/n}\end{aligned}$$

$r \rightarrow \infty$: La caduta exp. di R_{nl} dipende **solo dal numero quantico n** (cioè dall'energia) $\Rightarrow$ stati degeneri hanno la stessa caduta exp.

$r \rightarrow 0$: R_{nl} regolata da un polinomio, in particolare dalla potenza r^ℓ
(ℓ crescenti: R_{nl} più “schiacciata” all'origine)

- ortogonalità:

$$\langle n, \ell, m | n', \ell', m' \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \int_0^\infty R_{nl}^* R_{n'\ell'} r^2 dr$$

Se $\ell = \ell'$ e $m = m'$ dev'essere: $\int_0^\infty R_{nl}^* R_{n'\ell} r^2 dr = 0 \Rightarrow$
origine dei NODI delle funzioni radiali

Raggio medio; Struttura a gusci dell'atomo di H

$$\langle r \rangle_{n\ell m} = \langle n, \ell, m | r | n, \ell, m \rangle = \frac{1}{2}[3n^2 - \ell(\ell + 1)]$$

(in unità di a_0/Z). Notare:

- forte dipendenza da n

- contributo negativo di ℓ

(orbite più raccolte per “veloci rotazioni”)

- vedere figura:

$$\langle r \rangle_{1s} \ll \langle r \rangle_{2p} < \langle r \rangle_{2s} \ll \langle r \rangle_{3d} < \langle r \rangle_{3p} < \langle r \rangle_{3s} \ll \dots$$

(struttura a gusci meno chiara per grandi n)

Densità di probabilità

“media” di una misura $\equiv$ valor medio dell’operatore

- RADIALE:

$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{d})$: operatore “densità di probabilità” di trovare la particella in un punto $\mathbf{d}$;

densità di probabilità di trovare la particella in $\mathbf{d}$:

$$D(\mathbf{d}) = \langle n\ell m | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{d}) | n\ell m \rangle = d^2 |R_{n\ell}(d)|^2$$

$\Rightarrow$ significato fisico di $\boxed{r R_{n\ell}(r)}$ (orbitale atomico)

- ANGOLARE:

Analogamente si ha:

$$D(\theta, \phi) = |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 = \frac{1}{2\pi} |\Theta_{\ell m}(\theta)|^2$$