Capitolo 9

PROBLEMA A DUE CORPI: STATI LEGATI DELL'ATOMO DI IDROGENO

Il sistema più semplice è quello di due particelle interagenti, per esempio un protone ed un elettrone interagenti per via della forza elettrostatica (campo coulombiano). La Hamiltoniana è

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p_1^2}}{2m_1} + \frac{\mathbf{p_2^2}}{2m_2} + V(|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|) \tag{9.1}$$

dove 1 si riferisce al protone e 2 all'elettrone. Notiamo che $m_2 \ll m_1$. A seconda delle condizioni iniziali, le due particelle formano stati legati (atomo di idrogeno) o stati di diffusione. Entrambe le classi di stati corrispondono a soluzioni dell'equazione di Schrödinger

$$\mathbf{H}|\psi >= E|\psi > \tag{9.2}$$

Gli stati legati corrispondono a valori di $E < 0$, gli stati di diffusione ad $E > 0$.

9.1 Separazione del moto del centro di massa

Il potenziale regola il moto relativo delle due particelle, mentre il moto del centro di massa è quello di una particella libera in assenza di forze esterne. I due moti non sono accoppiati, quindi la funzione d'onda del sistema si scrive

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\vec{P}\cdot\vec{R}/\hbar}\psi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \tag{9.3}$$

dove $\vec{R}$ e $\vec{P}$ sono coordinata ed impulso del baricentro, rispettivamente. L'equazione di Schrödinger del moto relativo si scrive

$$(\frac{p^2}{2m} + V(r))\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{9.4}$$

dove $\vec{p}$ è l'impulso del moto relativo, $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ed m la massa ridotta. In pratica m è la massa dell'elettrone, Poichè la massa del protone è molto più grande della massa dell'elettrone, $m \approx m_2$ e il moto relativo è in pratica il moto dell'elettrone nel campo del protone. Dato che l'interazione dipende solo dalla distanza tra le due particelle il potenziale del moto relativo (nel riferimento del baricentro) è a simmetria sferica.

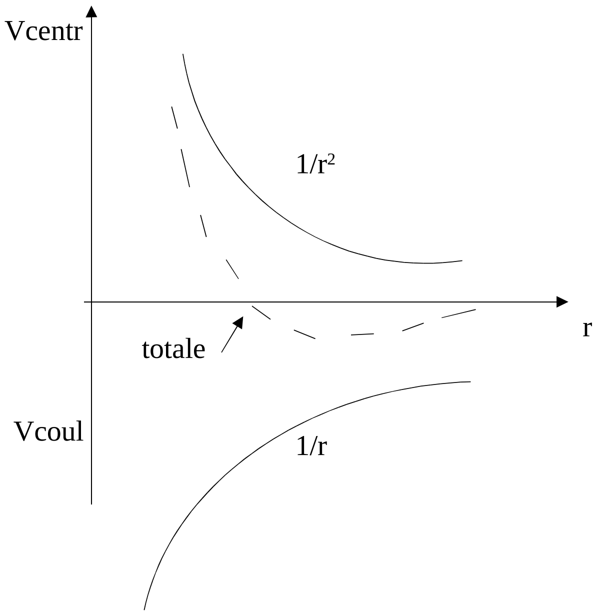

Figura 9.1: Potenziale dell'atomo d'idrogeno

9.2 Separazione del moto angolare

Poichè il potenziale è a simmetria sferica il moto radiale ed il moto angolare non si accoppiano e possono essere trattati separatamente. Infatti, in analogia alla meccanica classica l'energia cinetica si decompone nell'energia cinetica del moto radiale e nell'energia centrifuga. Quest'ultima è proporzionale ad $\mathbf{l^2}$, quindi le autofunzioni di $\mathbf{H}$ si possono fattorizzare in autofunzioni del moto relativo $\psi_l(r)$ per le armoniche sferiche cho sono autofunzioni di $\mathbf{l^2}$ per cui

$$(\frac{p^2}{2m} + V(r))\psi_l(r)Y_{lm}(\Omega) = (\frac{p_r^2}{2m} + \frac{l^2}{2mr^2} + V(r))\psi_l(r)Y_{lm}(\Omega) \tag{9.5}$$

$$= Y_{lm}(\Omega)(\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r))\psi_l(r) \tag{9.6}$$

Se il potenziale non fosse a simmetria sferica la funzione d'onda sarebbe una sovrapposizione di armoniche sferiche.

9.3 Equazione radiale

Resta da risolvere l'equazione per il moto radiale. Daremo qui lo schema di risoluzione e per i dettagli rimandiamo a Messiah, Cap.IX e Cap.XI. Per ogni fissato valore di l si ha

$$(\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r))\psi_l(r) = E\psi_l(r) \tag{9.7}$$

d'accordo con l'Eq.(9.5). Si tratta di studiare per quali valori di E si hanno soluzioni fisicamente accettabili, cioè che descrivano stati legati. Il problema viene affrontato come segue: si studia la soluzione $\psi(\sim 0)$ in prossimità dell'origine $r \sim 0$, la soluzione asintotica $\psi(\sim \infty)$ per $r \to \infty$ e quindi si cercano le soluzioni nella forma

$$\psi(r) = \psi(\sim 0)\psi(\sim \infty)f_l(r) \tag{9.8}$$

in maniera che le condizioni all'origine ed all'infinito siana automaticamente soddisfatte e si deve solo determinare $f_l(r)$.

- *comportamento all'origine* In prossimità dell'origine la barriera centrifuga, che va come r^{-2}, prevale sul potenziale coulombiano, che va come r^{-1}, e l'equazione radiale si può approssimare
$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2})\psi(\sim 0) = 0, \tag{9.9}$$
dove il primo termine è p_r^2. La soluzione fisicamente accettabile è $r\psi(\sim 0) = r^{l+1}$.

- *comportamento all'infinito* All'infinito il campo coulombiano ed il campo centrifugo si possono trascurare e l'equazione radiale si scrive
$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r - E)\psi(\sim \infty) = 0 \tag{9.10}$$
la cui soluzione fisicamente accettabile è $r\psi(\sim \infty) \sim e^{-kr}$, dove $k = \sqrt{-2mE/\hbar^2}$. L'esponenziale negativo garantisce una rapida diminuzione della probabilità di trovare l'elettrone allontanandosi dalla regione d'interazione.

- *equazione radiale* Incorporando le due soluzioni estreme nella funzione d'onda, l'equazione d'onda radiale diventa una una equazione di Laplace per la funzione $f_l(r)$. Introducendo l'espressione del campo coulombiano $V(r) = -e^2/r$,dove e è la carica dell'elettrone, e la costante $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$, l'equazione radiale si scrive in termini della variabile adimensionata x=kr
$$[x\frac{d^2}{dx^2} + 2(l+1-x)\frac{d}{dx} - 2(l+1-\frac{1}{ka})]f_l(x) = 0 \tag{9.11}$$

Sviluppando $f_l(x)$ in serie attorno all'origine l'equazione radiale si trasforma in un sistema infinito di equazioni algebriche per i coefficienti c_i ($c_0 = 1$)

$$(2l+2)c_1 = 2(l+1-\frac{1}{ka}) \tag{9.12}$$
$$2(2l+3)c_2 = 2(l+2-\frac{1}{ka})c_1 \tag{9.13}$$
$$....... \tag{9.14}$$

La soluzione viene chiamata serie ipergeometrica confluente e può essere studiata asintoticamente per $r \to \infty$. Si trova che f_l diverge più rapidamente di quanto e^{-kr} converga. Quindi con questa classe di soluzioni non ci sono stati legati. L'unica possibilità è che per speciali valori dell'energia la serie si riduca ad un polinomio, perchè qualunque polinomio per $r \to \infty$ diverge meno rapidamente di quanto l'esponenziale converga. Questa classe di soluzioni è accettabile. Si vede così in dettaglio come nasce la quantizzazione dell'energia quando si vogliono determinare soluzioni che corrispondono a stati legati, cioè funzioni d'onde la cui probabilità associata va rapidamente a zero al di fuori di una regione limitata dello spazio.

Vediamo in dettaglio come si calcolano gli stati legati. Scegliamo il parametro E tale che $ka = 1/(l+1)$ allora dall'Eq.(9.12) segue che $c_1 = 0$, dall'Eq.(9.13) $c_2 = 0$ e così di seguito tutti gli altri coefficienti. Per questa scelta di E la soluzione $f_l = c_0 = 1$ e la funzione d'onda radiale completa si scrive a meno del fattore di normalizzazione
$$\psi_l(r) = r^l e^{-kr} \tag{9.15}$$
Scegliamo ora il parametro E tale che $ka = \frac{1}{l+2}$, allora $c_1 \neq 0$, ma $c_2 = 0$ e così anche tutti gli altri coefficienti. Per questa seconda scelta di E la funzione d'onda radiale completa si scrive
$$\psi_l(r) = r^l e^{-kr}(1 + c_1) \tag{9.16}$$

Su questa linea si generano tutti gli autovalori ed autovettori della Hamiltoniama che corrispondono a stati legati.

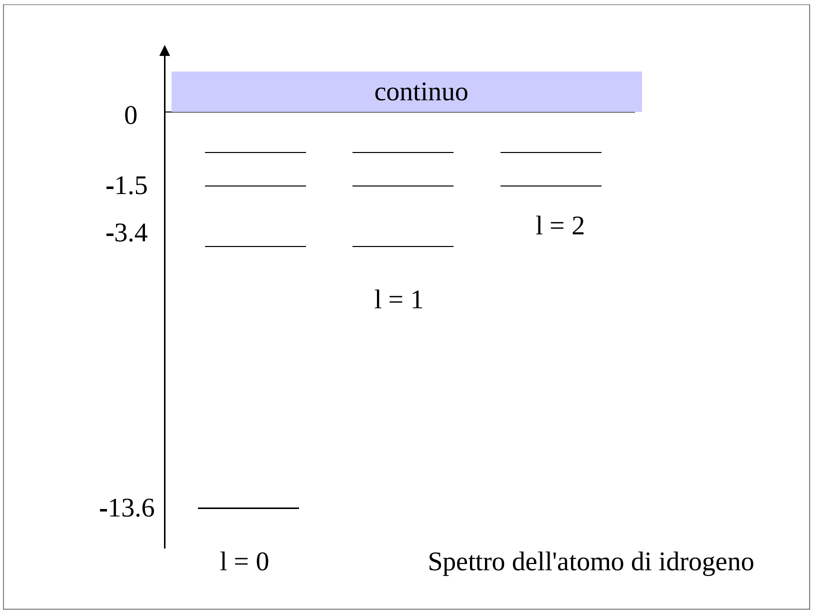

Figura 9.2: Spettro dell'atomo d'idrogeno

9.4 Spettro dell'atomo di idrogeno

Per induzione dai due casi precedenti (cioe' dalla posizione fatta tra k ed E per studiare il comportamento all'infinito e dalle scelte di ka fatte per ottenere i coefficienti della serie ipergeometrica) si ricava facilmente la formula generale degli autovalori E_n $(n = \nu)$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\frac{1}{(l+1+n')^2} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}\frac{1}{n^2} \qquad (n' = 0, 1, 2, ...) \tag{9.17}$$

E_n dipende da n' e da l attraverso la combinazione n=l+1+n', che prende il nome di numero quantico principale. A un dato n corrisponde un definito autovalore di energia, ma non un singolo autostato che invece dipende anche da altri numeri quantici, cioè l ed m. Fissato n, l varia da 0 a n-1 e ad ogni l corrispondono 2l+1 valori di m, per cui la degenerazione del livello energetico E_n è data da

$$\mathcal{N} = \sum_0^{n-1}(2l+1) = 2\sum_0^{n-1} l + \sum_0^{n-1} 1 = n(n-1) + n = n^2 \tag{9.18}$$

Concludendo gli autostati dell'atomo di idrogeno sono autostati simultanei di $\mathbf{H}$, $\mathbf{l^2}$ ed $\mathbf{l_z}$ caratterizzati dai numeri quantici n,l ed m:

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \psi_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega) \tag{9.19}$$

Notiamo che la funzione d'onda radiale non dipende da m. Lo stato fondamentale corrisponde ad n=1,l=0,m=0 con energia $E_1 = \hbar^2/2ma^2$, dove a prende il nome di raggio di Bohr, perchè rappresenta l'ordine di grandezza delle dimensioni dell'atomo di idrogeno. Ricordando la definizione di a (attenzione che l'espressione e' in unita' elettrostatiche) si trova che $a \simeq 0.53\AA$ e quindi $E_1 \simeq -13.5$ eV. L'energia decresce come n^2, quindi $E_2 = E_1/4$,$E_3 = E_1/9$,.... avvicinandosi a zero molto rapidamente. E=0 è la soglia del continuo, cioè il confine tra lo spettro di energia degli stati legati e quello degli stati non legati. Quest'ultimo prende il nome di continuo perchè non è quantizzato, in quanto non corrisponde a nessuna condizione di confinamento. In effetti corrisponde a stati di diffusione come vedremo dopo.