Atomo Idrogenoide

Questo primo file di esercizi riguarda l'atomo di idrogeno, o, più in generale, l'atomo idrogenoide, cioè un atomo costituito da un nucleo di carica $+Z \cdot e$ e un unico elettrone.

Cosa è importante ricordare...

Al fine di risolvere gli esercizi che trattano sistemi di questo tipo è utile ricordare alcuni concetti:

1. L'Hamiltoniana dell'atomo idrogenoide è separabile in una parte radiale e una angolare ($H = H_{rad} + H_{ang}$). Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger associata, ψ_{nlm}, possono essere scritte a loro volta come prodotto di una funzione d'onda radiale $R_{nl}(r)$ e una angolare (detta armonica sferica) $Y_{lm}(\theta, \phi)$, dove r, θ, ϕ sono le consuete coordinate sferiche. Riassumendo

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{1}$$

   (si noti che in questa trattazione viene ignorato lo spin).

2. Le funzioni d'onda dell'atomo idrogenoide e le armoniche sferiche sono funzioni ortonormali, cioè

$$\langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle = \int_0^{+\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \; r^2 \, \sin\theta \, \psi^*_{nlm} \psi_{n'l'm'} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \tag{2}$$

$$\langle Y_{lm} | Y_{l'm'} \rangle = \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \, \sin\theta \, Y^*_{lm} Y_{l'm'} = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \tag{3}$$

   N.B. l'integrale sull'angolo solido vale $\int d\Omega = \int_0^{\pi} d\theta \, \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi$

3. Il valore di aspettazione del generico operatore $\hat{O}$ può essere calcolato in coordinate sferiche come

$$\left\langle \psi_{nlm} \left| \hat{O} \right| \psi_{n'l'm'} \right\rangle = \int_0^{+\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \, r^2 \, \sin\theta \, \psi^*_{nlm} \hat{O} \left[\psi^*_{nlm} \right] \tag{4}$$

Alcune formule utili

Equazione di Schrödinger dell'atomo idrogenoide in coordinate sferiche:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right)\right]+ \\ -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi=E\psi \tag{5}$$

Equazione radiale

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2R}{dr^2}+\left[-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=ER \tag{6}$$

Equazione angolare

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}=-l(l+1)\sin^2\theta\, Y \tag{7}$$

Autovalori

$$E_n=-\left[\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\right]\frac{1}{n^2}=\frac{E_1}{n^2},\quad n=1,2,3... \tag{8}$$

con $E_1=-13.6eV=-1Ry$.

Alcune funzioni radiali

$$\begin{aligned}
R_{10} &= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} \\
R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\
R_{20} &= 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\
R_{32} &= \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} \\
R_{31} &= \frac{4\sqrt{2}}{3}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0} \\
R_{30} &= 2\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2\,(Zr)^2}{27a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}
\end{aligned}$$

con $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ (raggio di Bohr)

Alcune armoniche sferiche

$$\ell = 0\,, \qquad Y_0^0(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\ell = 1\,, \qquad \begin{cases} Y_1^1(\theta,\phi) = -\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\phi} \\ Y_1^0(\theta,\phi) = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta \end{cases}$$

$$\ell = 2\,, \qquad \begin{cases} Y_2^2(\theta,\phi) = \dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{2i\phi} \\ Y_2^1(\theta,\phi) = -\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi} \\ Y_2^0(\theta,\phi) = \dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{5}{4\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \end{cases}$$

ES. 1

(esame 17/02/2020)

Si calcolino i seguenti valori di aspettazione per lo stato fondamentale di un atomo idrogenoide:

a) $\langle \hat{r} \rangle$

b) $\langle \hat{r}^2 \rangle$

c) $\left\langle \hat{T} \right\rangle$ (con T componente cinetica dell'Hamiltoniana dell'atomo idrogenoide)

d) $\left\langle \hat{V} \right\rangle$ (con V componente potenziale dell'Hamiltoniana dell'atomo idrogenoide)

Si verifichi inoltre che:

e) l'errore sulla posizione r, calcolato come scarto quadratico medio, è pari a $\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{a_0}{Z}$ (con a_0 raggio di Bohr e Z carica nucleare)

e) f) per l'atomo idrogenoide vale il Teorema del Viriale *[il Teorema del Viriale afferma che, dato un potenziale della forma $V(x) = kx^\alpha$, $\langle T \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle V \rangle$]*

Può risultare utile il seguente integrale:

$$\int_0^{+\infty} dx\, x^n e^{-px} = \frac{n!}{p^{n+1}} \tag{9}$$

Soluzione

a) Utilizzando le funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno per lo stato fondamentale ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$) si ottiene:

$$\begin{aligned} \langle \hat{r} \rangle &= \langle R_{10}Y_{00} \left| \hat{r} \right| R_{10}Y_{00} \rangle = \langle R_{10} \left| \hat{r} \right| R_{10} \rangle \underbrace{\langle Y_{00} | Y_{00} \rangle}_{1} \\ &= 4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^{+\infty} e^{\frac{2Zr}{a_0}}\, r \cdot r^2\, dr = 4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{3!}{\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^4} = \frac{3}{2}\frac{a_0}{Z} \end{aligned} \tag{10}$$

b) Analogamente

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{r}^2 \right\rangle &= \left\langle R_{10}Y_{00} \left| \hat{r}^2 \right| R_{10}Y_{00} \right\rangle = \left\langle R_{10} \left| \hat{r}^2 \right| R_{10} \right\rangle \underbrace{\langle Y_{00} | Y_{00} \rangle}_{1} \\ &= 4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^{+\infty} e^{\frac{2Zr}{a_0}}\, r^2 \cdot r^2\, dr = 4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{4!}{\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^5} = 3\frac{a_0^2}{Z^2} \end{aligned} \tag{11}$$

c) La componente cinetica dell'Hamiltoniana dell'atomo idrogenoide è

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\right]. \tag{12}$$

A differenza dei casi precedenti, nell'operatore $\hat{T}$ è presente anche una componente angolare, quindi non solo dobbiamo tenere conto dell'integrazione sulle variabili θ e ϕ, ma, in linea di principio, neanche la separazione $\left\langle \hat{O}(r) \right\rangle = \left\langle R_{nl}Y_{lm} \middle| \hat{O}(r) \middle| R_{nl}Y_{lm} \right\rangle = \left\langle R_{nl} \middle| \hat{O}(r) \middle| R_{nl} \right\rangle \langle Y_{lm}|Y_{lm}\rangle$ è più valida.
Tuttavia notiamo che la funzione d'onda dello stato fondamentale $\psi_{100} = R_{10}Y_{00}$ non dipende da θ e ϕ e quindi $\frac{\partial}{\partial\theta}\psi_{100} = \frac{\partial}{\partial\phi}\psi_{100} = 0$ e l'integrale si riduce a

$$\begin{aligned}
\left\langle \hat{T} \right\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^{+\infty} r^2\, e^{-\frac{Zr}{a_0}}\, \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}e^{-\frac{Zr}{a_0}}\right) dr \\
&= -\frac{4\hbar^2}{2m}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^{+\infty} e^{-\frac{Zr}{a_0}}\cdot\left(2r\frac{\partial}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)\cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}\, dr \\
&= -\frac{2\hbar^2}{m}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^{+\infty} e^{-\frac{Zr}{a_0}}\left[2r\cdot\left(-\frac{Z}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{a_0}} + r^2\left(-\frac{Z}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}\right] dr \\
&= -\frac{2\hbar^2}{m}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_0^{+\infty} \left[-\frac{2Zr}{a_0}e^{-\frac{2Zr}{a_0}} + r^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right] dr \\
&= -\frac{2\hbar^2}{m}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \underbrace{\int_0^{+\infty} r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\, dr}_{\frac{2!}{\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^3}} - \frac{2Z}{a_0}\underbrace{\int_0^{+\infty} r e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\, dr}_{\frac{1!}{\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^2}}\right] \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2
\end{aligned} \tag{13}$$

d) Analogamente ai casi a) e b), sapendo che $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

$$\left\langle \hat{V}(r) \right\rangle = \left\langle R_{10} \left| \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right| R_{10} \right\rangle \langle Y_{00} | Y_{00} \rangle$$
$$= -4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon} \underbrace{\int_0^{+\infty} dr\, r^2 \frac{1}{r} e^{-\frac{2Z}{a_0}}}_{\frac{1!}{\left(\frac{2Z}{a_0}\right)^2}} \tag{14}$$
$$= -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

e) Dai punti a) e b) si ottiene

$$\sigma^2(r) = \langle \hat{r}^2 \rangle - \langle \hat{r} \rangle^2 = \left(3 - \frac{9}{4} \right) \frac{a_0^2}{Z^2} \tag{15}$$

f) Ricordando che $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$

$$\left\langle \hat{T} \right\rangle = \frac{\hbar}{2m} \frac{Z^2}{a_0} \cdot \frac{1}{a_0} = -\frac{1}{2} \underbrace{\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}}_{\langle \hat{V} \rangle} \tag{16}$$

ES. 2

All'istante $t = 0$, un atomo di idrogeno si trova nello stato

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left(2\psi_{100} + \psi_{210} + \sqrt{2}\psi_{211} + \sqrt{3}\psi_{21-1} \right), \tag{17}$$

dove ψ_{nlm} sono le autofunzioni dell'Hamiltoniana dell'atomo di idrogeno (ignorare lo spin).

a) Calcolare il valore di aspettazione dell'energia di questo sistema

b) Calcolare la probabilità di trovare il sistema con $l = 1$, $m = +1$, in funzione del tempo

c) Calcolare la probabilità di trovare l'elettrone entro un raggio di 10^{-10} cm dal protone, al tempo $t = 0$ e $t > 0$.
(*Nel calcolo approssimare gli integrandi al primo ordine in r. Questa approssimazione è ragionevole?*)

Soluzione

a) Le autofunzioni dell'atomo di idrogeno sono ortonormali, quindi vale la relazione

$$\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle = E_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = E_j \delta_{ij} \tag{18}$$

da cui

$$\langle \Psi(\mathbf{r},0) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{r},0) \rangle = \frac{1}{10} (4E_1 + E_2 + 2E_2 + 3E_2) = \frac{1}{5} (2E_1 + 3E_2) \,. \tag{19}$$

Dal momento che nell'atomo di idrogeno $E_2 = \frac{E_1}{4}$, $\left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{11}{20} E_1$

b) Ottengo la probabilità richiesta proiettando lo stato $|\Psi(\mathbf{r},t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\Psi(\mathbf{r},0)\rangle$ sul generico stato con $l = 1$, $m = 1$, che indichiamo con ψ_{n11}.

$$\langle \psi_{n11} | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} | \Psi(\mathbf{r},0) \rangle \,. \tag{20}$$

Inserendo la funzione d'onda iniziale (17) e considerando l'ortonormalità delle autofunzioni (18) si ottiene

$$P_{l=1,m=1} = \left| \langle \psi_{n11} | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} | \Psi(\mathbf{r},0) \rangle \right|^2 = \frac{\delta_{n2}}{5}, \tag{21}$$

cioè se $n = 2$ la probabilità è $\frac{1}{5}$, altimenti è zero (*N.B. La probabilità non dipende dal tempo*).

c) Sia $\tilde{r} = 10^{-10}\,\mathrm{cm}$, allora $P(t = 0) = \int d\Omega \int_0^{\tilde{r}} dr \Psi^* \Psi$. Separando le autofunzioni in parte radiale ed angolare ($\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega)$) e ricordando l'ortonormalità delle armoniche sferiche osserviamo che

$$\int d\Omega Y_{lm} Y_{l'm'} \int_0^{\tilde{r}} R^*_{nl} R_{n'l'} r^2 dr \;\; se \; l \neq l' \; e/o \, m \neq m', \tag{22}$$

quindi la probabilità avrà due unici contributi diversi da zero:

$$P(t=0) = \int_0^{\tilde{r}} dr \left(\frac{2}{\sqrt{10}} \right)^2 |R_{10}|^2 r^2 + 6 \int_0^{\tilde{r}} dr \left(\frac{1}{\sqrt{10}} \right)^2 |R_{21}|^2 r^2 \tag{23}$$

Inserendo l'espressione delle funzioni radiali e considerando lo sviluppo al primo ordine degli esponenziali si ottiene

$$
\begin{aligned}
P(t=0) &= \frac{2}{5}\int_0^{\tilde r} r^2\cdot 4\cdot\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\,dr + \frac{3}{5}\int_0^{\tilde r} r^2\cdot\frac{1}{3}\cdot\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}\,dr\\
&= \frac{2}{5}\cdot 4\cdot\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\int_0^{\tilde r} r^2\left(1-\frac{2Zr}{a_0}\right)dr + \frac{3}{5}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2\int_0^{\tilde r} r^4\left(1-\frac{Zr}{a_0}\right)dr\\
&= \frac{8}{15}\left(\frac{r}{a_0}\right)^3 - \frac{4}{5}\left(\frac{r}{a_0}\right)^4 + \frac{1}{200}\left(\frac{r}{a_0}\right)^5 - \frac{1}{480}\left(\frac{r}{a_0}\right)^6\\
&\approx 3.6\cdot 10^{-6}.
\end{aligned}
\tag{24}
$$

L'approssimazione è ragionevole, dal momento che $\frac{r}{a_0} \sim \frac{10^{-10}}{5.29\cdot 10^{-9}} \sim 0.019$.

ES. 3

In fisica classica una particella con energia totale fissata E non può accedere a regioni di spazio in cui la sua energia cinetica "diventa negativa". Per un atomo di idrogeno l'energia totale dell'elettrone nello stato fondamentale è $E = -1\,\mathrm{Ry} = -13.6\,\mathrm{eV}$.

a) Trovare la regione di spazio (cioè i valori di r) proibita classicamente.

b) Calcolare la probabilità di trovare l'elettrone nella regione proibita.

c) Calcolare la probabilità di trovare un elettrone $2p_0$ nella sua regione proibita.

d) Rispondere alle domande (a) e (b) per lo stato fondamentale dello ione He^+.

Può essere utile l'integrale $\int x^n e^{ax}dx = e^{ax}\left[\frac{x^n}{a} + \sum_{k=1}^{n}(-1)^k\frac{n!}{a^{k+1}(n-k)!}x^{(n-k)}\right]$ *per* n *intero positivo non nullo.*

Soluzione

a) Classicamente $E = T - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -1\,\mathrm{Ry}$: se (nella regione proibita) $T<0$, allora $-\frac{e^2}{r} > -1\,\mathrm{Ry}$. Sapendo che $1\,\mathrm{Ry} = \frac{e^2}{2\cdot 4\pi\epsilon_0 a_0}$ si ottengono i valori "proibiti" di r, cioè $r > 2a_0$.

b) $P = \int_{2a_0}^{+\infty} |R_{10}|^2\, r^2 dr \int d\Omega\, |Y_{00}|^2 = 13e^{-4}$

c) Per l'elettrone $2p_0$ l'energia è $E = -\frac{1\,\mathrm{Ry}}{4}$, da cui si ottiene una nuova regione proibita per $r > 8a_0$. $P = \int_{8a_0}^{+\infty} |R_{21}|^2\, r^2 dr \int d\Omega\, |Y_{10}|^2 = 297e^{-8}$

d) Per gli atomi idrogenoidi l'energia dello stato fondamentale è $E = -Z^2 \cdot 1\,\mathrm{Ry}$ da cui si ottiene una regione proibita per $r > a_0$.
La probabilità di trovare l'elettrone nella regione proibita è
$P = \int_{a_0}^{+\infty} |R_{10}(Z=2)|^2\, r^2 dr \int |Y_{00}|^2\, d\Omega = 13e^{-4}$.

ES. 4

Nella trattazione dell'atomo idrogenoide viene ignorato il contributo della relarività speciale.

a) Stimare la velocità tipica di un elettrone nello stato fondamentale di un atomo idrogenoide.
Per calcolare il contributo dell'energia cinetica si può sfruttare il teorema del viriale per stati stazionari, che afferma che $2\langle T\rangle = \langle \mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle$, *con* $H = T + V$.

b) Se la velocità è prossima a quella della luce, gli effetti relativistici non sono più trascurabili. Per quali valori di Z questi effetti sono significativi? Esistono nuclei con numero atomico simile?

Soluzione

a) Per $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, si ha che $\nabla V = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{\hat{r}}{r^2}$ e $\mathbf{r}\cdot\nabla V = -\langle V\rangle$. Si ottiene così sistema

$$\begin{cases} 2\langle T\rangle = -\langle V\rangle \\ \langle T\rangle + \langle V\rangle = E_n \end{cases} \tag{25}$$

da cui $\langle T\rangle = -E_n$.
Stimiamo il valore della velocità dell'elettrone nello stato fondamentale $\frac{1}{2}mv^2 = \langle T\rangle = -E_0 = Z^2 \cdot 1\,\mathrm{Ry}$, da cui $v \sim Z \cdot 2.2 \cdot 10^6$ m/s

b) Se $Z = 90$, $v \sim \frac{2}{3}c$, quindi esistono atomi per cui gli effetti relativistici non sono trascurabili (ad esempio l'Uranio, $Z = 92$).