

## Alcune considerazioni sulle soluzioni dell'Hamiltoniana per l'atomo di idrogeno

La soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno (e in generale di atomi idrogenoidi, cioè con un solo elettrone e Z protoni) ci ha portato a descrivere i possibili stati per l'elettrone nella forma:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

con  $R_{n,l}(r)$  proporzionale alle funzioni associate di Laguerre e  $Y_l^m$  le armoniche sferiche.

Gli autovalori associati a queste soluzioni sono:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad \text{o anche} \quad E_n = -\frac{Z^2 \hbar^2}{2ma_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

con  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.52910 \cdot 10\text{m}$  raggio di Bohr.

Si ha<sup>1</sup>:  $n = 1, 2 \dots$

numero quantico **principale**

$l = 0, 1, \dots, n-1$

numero quantico **orbitale** (... di momento angolare orbitale)

$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

numero quantico **magnetico**

Le funzioni  $\psi_{n,l,m}$  sono anche chiamate *orbitali atomici*. Abitualmente ci si riferisce ai diversi valori di l con le lettere s, p, d, f (per l=0,1,2,3 rispettivamente).

Siccome costituiscono una base ortonormale sarà che:

$$\langle \psi_{n,l,m} | \psi_{n',l',m'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

che nella forma integrale diventa:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^\infty dr r^2 \psi_{n,l,m}^* \psi_{n',l',m'} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2)$$

Alcune considerazioni importanti/interessanti:

1. I livelli energetici dipendono solo da  $n$ , nonostante anche  $l$  sia presente nell'equazione radiale. Dipende dalla forma del potenziale  $V(r) \propto \frac{1}{r}$ . Ogni livello ha degenerazione  $n^2$
2. I numeri  $l$  e  $m$  sono interi perchè così viene richiesto dalla soluzione della parte angolare dell'equazione, che richiede pure che  $|m| \leq l$ .
3. La soluzione della parte radiale impone invece che  $n$  sia intero positivo e che  $n \geq (l+1)$
4. Il livello dello stato fondamentale per l'idrogeno è  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$

---

<sup>1</sup> Come vedremo a questi numeri si aggiungerà  $m_s$ , il numero quantico di spin, per identificare completamente un orbitale.

5. Noi ci stiamo interessando alle soluzioni legate, con  $E < 0$ . Sono ammesse anche soluzioni con  $E > 0$ , in cui l'elettrone subisce solo un processo di *scattering* da parte del nucleo.

Considerando le distanze tra i livelli energetici, ovvero calcolando le quantità

$$\Delta_{nm} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

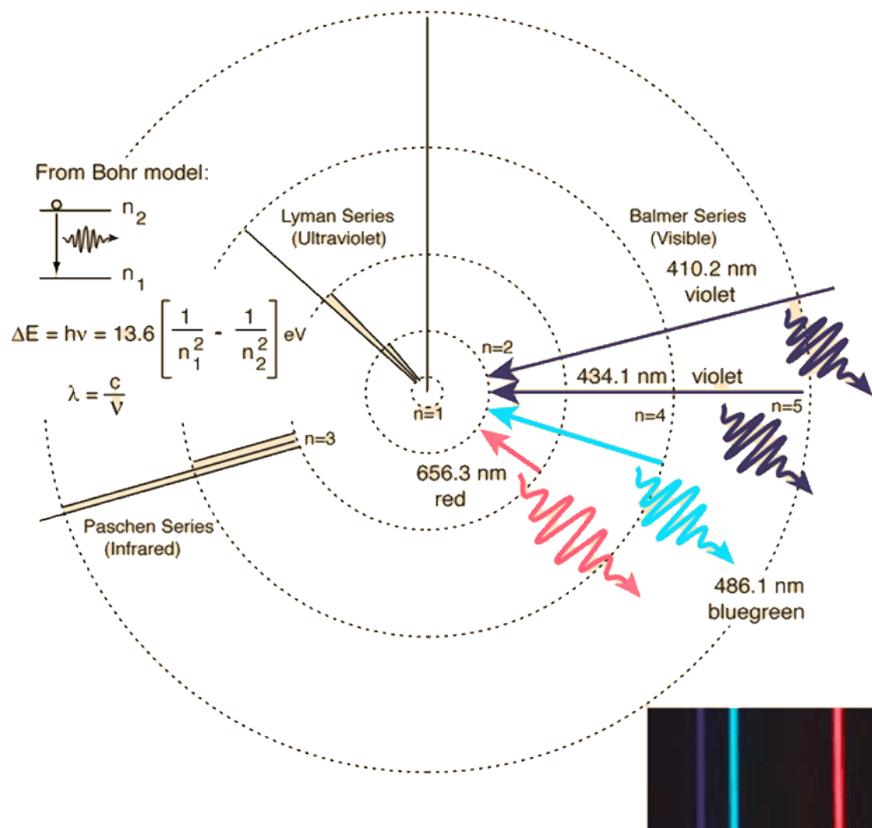
si ottengono i valori di energia che riproducono lo spettro di assorbimento/emissione dell'idrogeno (serie di Lyman, Balmer, Paschen rispettivamente per  $n = 1, 2, 3$  e così via). La forma più nota con cui è conosciuta la relazione precedente è la formula di Rydberg (ottenuta nel 1888 su basi empiriche, per descrivere gli spettri osservati), in cui viene scritta esplicitando la lunghezza d'onda delle transizioni anziché l'energia:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

con  $R = 1.097 \cdot 10^7 m^{-1}$ , costante di Rydberg.

La formula di Rydberg dà la lunghezza d'onda del fotone emesso a seguito della diseccitazione di un elettrone da uno stato eccitato  $n$  ad un livello inferiore  $m$ .

La figura sottostante (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hyde.html>) dà una rappresentazione grafica di alcune di queste diseccitazioni. Viene fatta una suddivisione a seconda dello stato finale dell'elettrone. Se lo stato finale è lo stato fondamentale  $n=1$ , abbiamo la serie di Lyman, che corrisponde a energie nell'ultravioletto. Per  $n=2$  la serie di Balmer (visibile),  $n=3$  Paschen (infrarosso).



## Massa del nucleo.

Nella trattazione fatta finora abbiamo assunto che la massa del nucleo fosse infinita. In realtà non lo è e l'Hamiltoniana completa del sistema deve tenerne conto. L'Hamiltoniana completa per l'atomo di idrogeno è costituita dall'energia cinetica del protone e dell'elettrone e dal potenziale di interazione:

$$H_{tot} = \frac{p_p^2}{2m_p} + \frac{p_e^2}{2m_e} + V(|\vec{r}_p - \vec{r}_e|) \quad (3)$$

Il problema è che, a causa della dipendenza di  $V$  dalle coordinate di entrambe le particelle, risolvere l'equazione di Schrödinger con questa hamiltoniana diventa complicato, perché non si possono separare le coordinate delle due particelle. In generale infatti, se una hamiltoniana è separabile, i suoi autovettori possono essere espressi come prodotto degli autovettori delle singole hamiltoniane che la costituiscono<sup>2</sup>.

Per portare la (3) a questa casistica basta ricorrere allo stesso metodo utilizzato in meccanica classica per studiare l'interazione tra due corpi ed introdurre il concetto di **massa ridotta**  $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$ , di posizione del centro di massa  $\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{r}_p}{m_e + m_p}$  e di posizione relativa tra i due corpi  $\vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_e$ . Lavorando poi sugli operatori presenti nella (3) si ottiene (non lo ricaviamo, ma lo abbiamo fatto per il caso dell'oscillatore armonico):

$$H_{tot} = \frac{p_R^2}{2M} + \frac{p_r^2}{2\mu} + V(r)$$

L'hamiltoniana (4) è divisa nelle variabili  $R$  e  $r$  ed è composta da un primo termine che equivale all'hamiltoniana di una particella libera di massa  $M = m_e + m_p$  posizionata nel centro di massa  $\vec{R}$  sommata all'hamiltoniana dell'elettrone in atomo di idrogeno con nucleo infinito che abbiamo studiato, ma con la massa ridotta  $\mu$  anziché con  $m_e$ . L'atomo di idrogeno quindi si muove nello come una particella libera e la sua meccanica interna è descritta dagli orbitali atomici che abbiamo discusso. La trattazione che abbiamo fatto va però corretta sostituendo  $m_e$  con  $\mu$ . La massa del protone è 1836 volte più grande della massa dell'elettrone. La correzione che l'introduzione di  $\mu$  comporta però sui livelli energetici è tale che ad esempio la predizione delle posizioni delle linee spettrali riproduce meglio i dati sperimentali.

Nella derivazione dei risultati con l'utilizzo della massa ridotta, si ridefiniscono anche le costanti come il raggio di Bohr e la costante di Rydberg. Si ha ad esempio  $a_0^{rid} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx 1.0005 a_0$ . Se anziché l'atomo di idrogeno stiamo trattando atomi idrogenoidi con  $Z > 1$  allora l'effetto della massa ridotta diventa davvero trascurabile.

---

<sup>2</sup> Siano  $H_1$  e  $H_2$  due hamiltoniane con autovalori e autovettori  $f, |f\rangle$  e  $g, |g\rangle$  rispettivamente. La hamiltoniana somma,  $H_{Tot} = H_1 + H_2$ , è facile vedere che ha autovettore  $|T\rangle = |f\rangle |g\rangle$  con autovalore  $T = (f + g)$ .

## Forma degli orbitali atomici

Analizziamo le principali proprietà degli orbitali atomici, di alcuni dei quali di seguito è riportata la formula.

The Complete Hydrogen-like Atomic Wave Functions  
for  $n = 1, 2,$  and  $3$ <sup>a</sup>

---

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta$$

$$\psi_{21\pm 1} = \pm \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$$

$$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho(6 - \rho) e^{-\rho/3} \cos \theta$$

$$\psi_{31\pm 1} = \pm \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho(6 - \rho) e^{-\rho/3} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\psi_{32\pm 1} = \pm \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

---

a. The quantity  $Z$  is the nuclear charge, and  $\rho = Zr/a_0$ , where  $a_0$  is the Bohr radius.

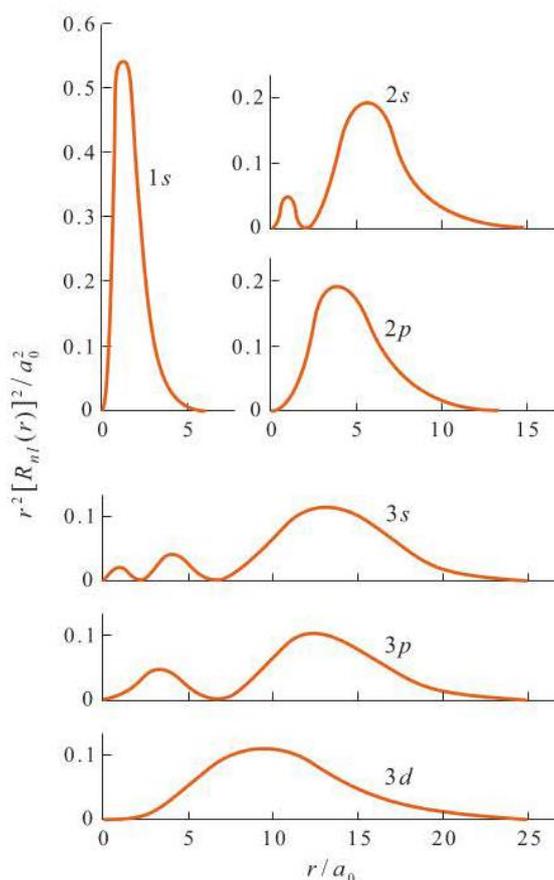
Il fatto che parte radiale e parte angolare degli orbitali siano separate permette, nell'integrazione indicata in (2), di separare anche le integrazioni. Se ci chiediamo quale probabilità c'è di trovare l'elettrone ad una certa distanza  $[r, r + dr]$  dal nucleo, abbiamo:

$$\begin{aligned}
 P[r, r+dr] &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_r^{r+dr} dr r^2 \psi_{n,l,m}^* \psi_{n,l,m} \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta Y_l^m(\theta, \phi)^* Y_l^m(\theta, \phi) \int_r^{r+dr} dr r^2 R_{n,l}(r)^* R_{n,l}(r) \\
 &= 1 \cdot \int_r^{r+dr} dr r^2 R_{n,l}(r)^* R_{n,l}(r)
 \end{aligned}$$

La funzione  $r^2 R_{n,l}^2(r)$  rappresenta perciò la funzione densità di probabilità radiale per gli orbitali atomici.

Attenzione! Non stiamo dicendo che gli orbitali hanno simmetria radiale. Le armoniche sferiche hanno dipendenze angolari e quindi anche gli orbitali  $\psi_{n,l,m}$ . La funzione  $r^2 R_{n,l}^2(r)$  ci permette semplicemente di stabilire la probabilità mediata su tutto l'angolo solido. Questa probabilità è poi modulata dalle armoniche sferiche come vedremo di seguito.

Il grafico seguente (da McQuarrie), riporta gli andamenti delle probabilità radiali per alcuni orbitali.

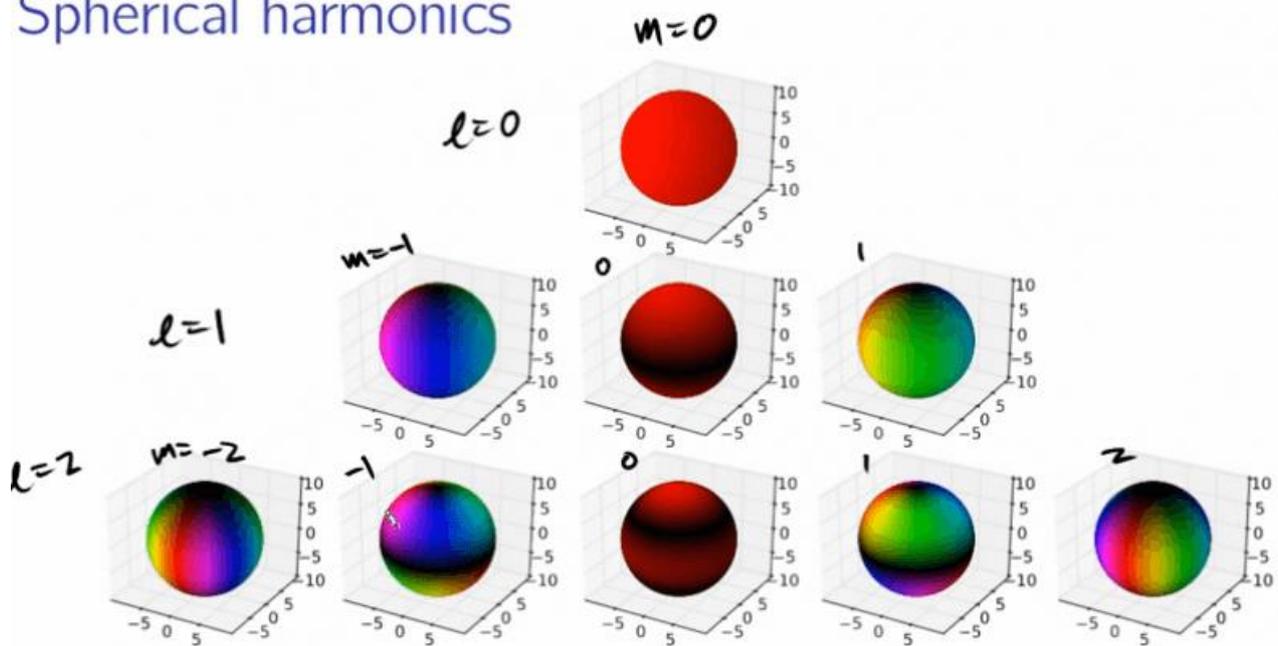


Ci sono dei valori di  $r$  per cui le probabilità di trovare l'elettrone sono nulle. Questi punti si chiamano nodi e il numero di nodi di una certa funzione radiale è pari a  $n - l - 1$ .

Se vogliamo fare considerazioni più dettagliate e andare a vedere come le densità di probabilità sono distribuite angularmente (cioè se vogliamo descrivere  $\psi_{n,l,m}^* \psi_{n,l,m}$ ), dobbiamo occuparci di come sono fatte le armoniche sferiche.

Le armoniche sferiche sono delle funzioni definite su delle superfici sferiche, ossia il loro valore in un certo punto  $\vec{r}$  dello spazio non dipende da  $r$  ma solo dagli angoli  $\theta$  e  $\varphi$  che definiscono il vettore  $\vec{r}$ . Essendo a valori complessi una loro rappresentazione grafica è complicata...Un tentativo è l'immagine seguente, presa dal sito PhysicsForums.com, in cui diversi colori indicano la fase e la luminosità dei colori è proporzionale al modulo del valore complesso che le armoniche assumono sulla sfera. Nella colonna centrale,  $m = 0$ , vediamo che c'è un unico colore (qui le funzioni sono reali), modulato al variare dell'angolo  $\theta$ . Per i valori  $m \neq 0$ , ci sono diversi colori perchè le funzioni sono complesse e la fase cambia (nelle funzioni c'è un termine  $e^{\pm im\varphi}$ ).

## Spherical harmonics



Potete pensare alle armoniche sferiche come all'equivalente delle serie di Fourier su una superficie sferica ossia: qualsiasi mappa numerica di una superficie sferica può essere espressa come una combinazione lineare di armoniche sferiche.

Di tutto questo ciò che ci interessa resta comunque evidenziare come appaiano gli orbitali atomici.

### Orbitali s

Per gli orbitali s, cioè quelli che hanno numero quantico orbitale 0, non c'è dipendenza angolare in quanto l'armonica sferica  $Y_0^0$  è una costante. Valgono quindi le considerazioni fatte sopra per l'analisi della funzione  $r^2 R_{n,l}^2(r)$ .

## Orbitali $p$

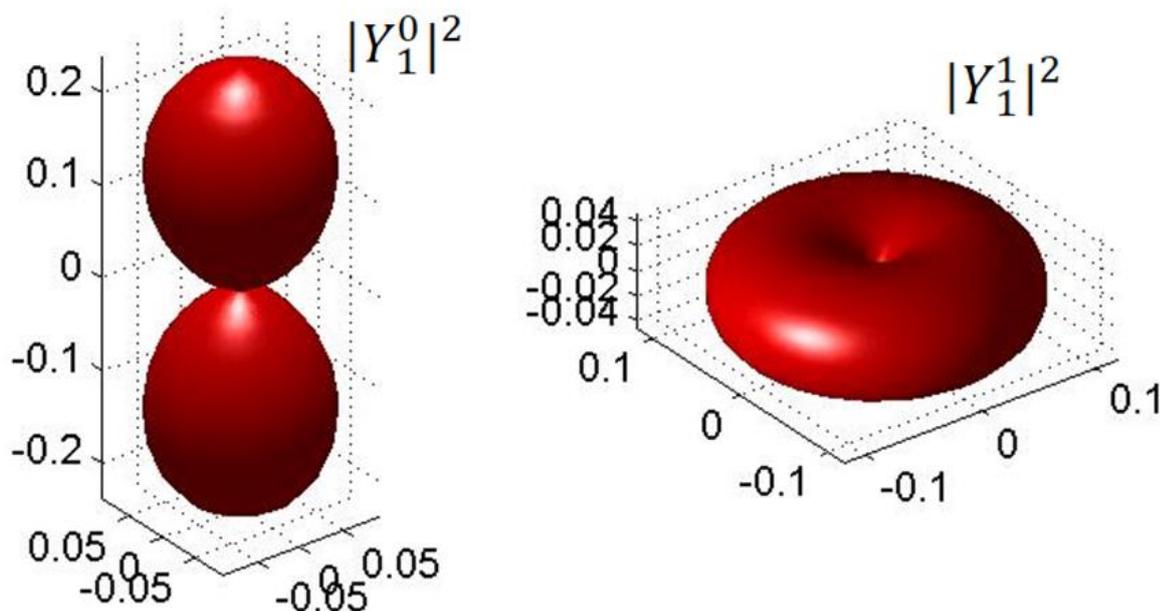
Le armoniche  $Y_1^m$ , soluzioni per  $l=1$  dell'equazione agli autovalori del momento angolare, sono:

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin \theta$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos \theta$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \theta$$

Come si vede,  $Y_1^0$  è una funzione reale mentre le altre non lo sono. Il modulo quadro delle funzioni è una funzione reale e  $|Y_1^{-1}|^2 = |Y_1^1|^2$ . Un modo per rappresentarle è di raffigurare superfici in cui  $|Y_l^m|^2$  ha valore costante. Nel caso  $l=1$  che stiamo analizzando questa rappresentazione è la seguente:



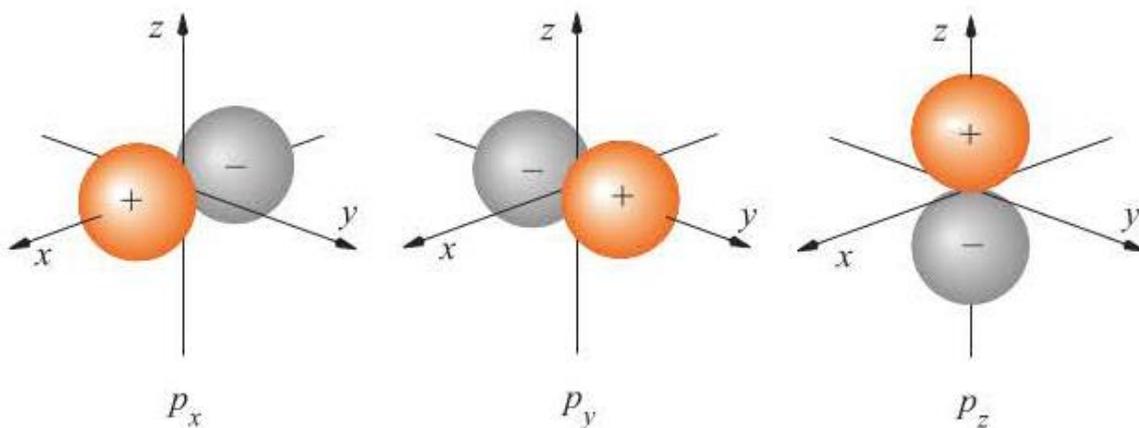
Riconoscerete, dalle conoscenze che avete di chimica generale (anche dal liceo), nella prima immagine la rappresentazione che di solito viene fatta di un orbitale  $p_z$ . La seconda non assomiglia molto a  $p_x$  o  $p_y$ . Quello che infatti viene solitamente fatto nei testi di chimica è di presentare le armoniche sferiche nella loro rappresentazione reale. Se prendiamo, nel caso  $l=1$  che stiamo affrontando, due combinazioni lineari di  $Y_1^{-1}$  e di  $Y_1^1$ , possiamo ottenere due funzioni reali nel seguente modo:

$$p_y = i\sqrt{\frac{1}{2}} (Y_1^{-1} + Y_1^1) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{y}{r}$$

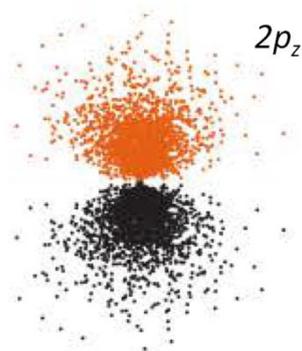
$$p_z = Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{z}{r}$$

$$p_x = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_1^{-1} - Y_1^1) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{x}{r}$$

Ovvero abbiamo tre nuove funzioni ( $p_z$  è proprio  $Y_1^0$  che è già reale), in cui si riconoscono le coordinate  $x, y, z$ . Attenzione! Le armoniche reali sono ancora autofunzioni di  $L^2$  ma non più di  $L_z$ . Ci permettono di evidenziare che le componenti con  $m = \pm 1$  danno un contributo nel piano  $xy$  alla densità di carica. La rappresentazione di queste funzioni è la seguente (dal McQuarrie):



Queste funzioni andranno quindi a modulare la parte radiale. Una rappresentazione dell'**orbitale**  $2p_z$  è, sempre dal McQuarrie:



## Orbitali d

Ci sono cinque orbitali d ( $m=-2,-1,0,1,2$ ). Con considerazioni simili a quelle fatte per gli orbitali p, la parte angolare viene solitamente rappresentata mostrando le funzioni armoniche sferiche reali, combinazione lineare delle armoniche complesse  $Y_2^m$ :

$$d_{xy} = i\sqrt{\frac{1}{2}} (Y_2^{-2} - Y_2^2) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \cdot \frac{xy}{r^2}$$

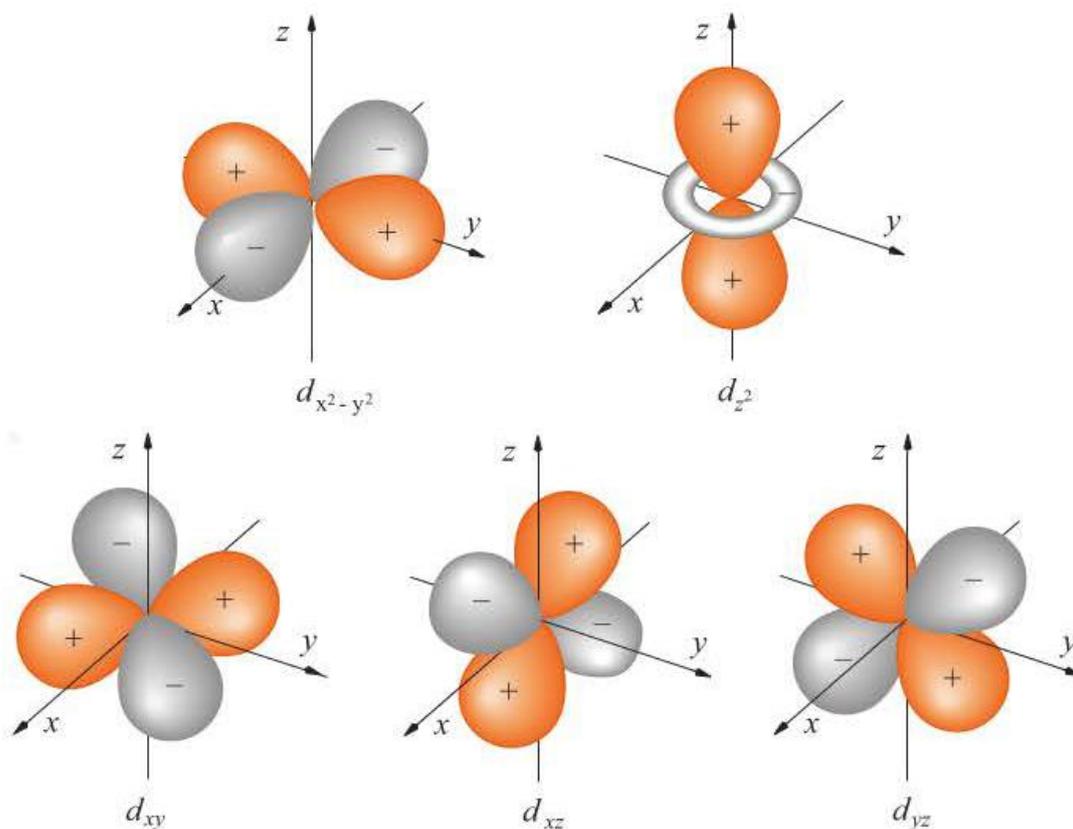
$$d_{yz} = i\sqrt{\frac{1}{2}} (Y_2^{-1} + Y_2^1) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \cdot \frac{yz}{r^2}$$

$$d_{z^2} = Y_2^0 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot \frac{-x^2 - y^2 + 2z^2}{r^2}$$

$$d_{xz} = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_2^{-1} - Y_2^1) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \cdot \frac{zx}{r^2}$$

$$d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{1}{2}} (Y_2^{-2} + Y_2^2) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}} \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

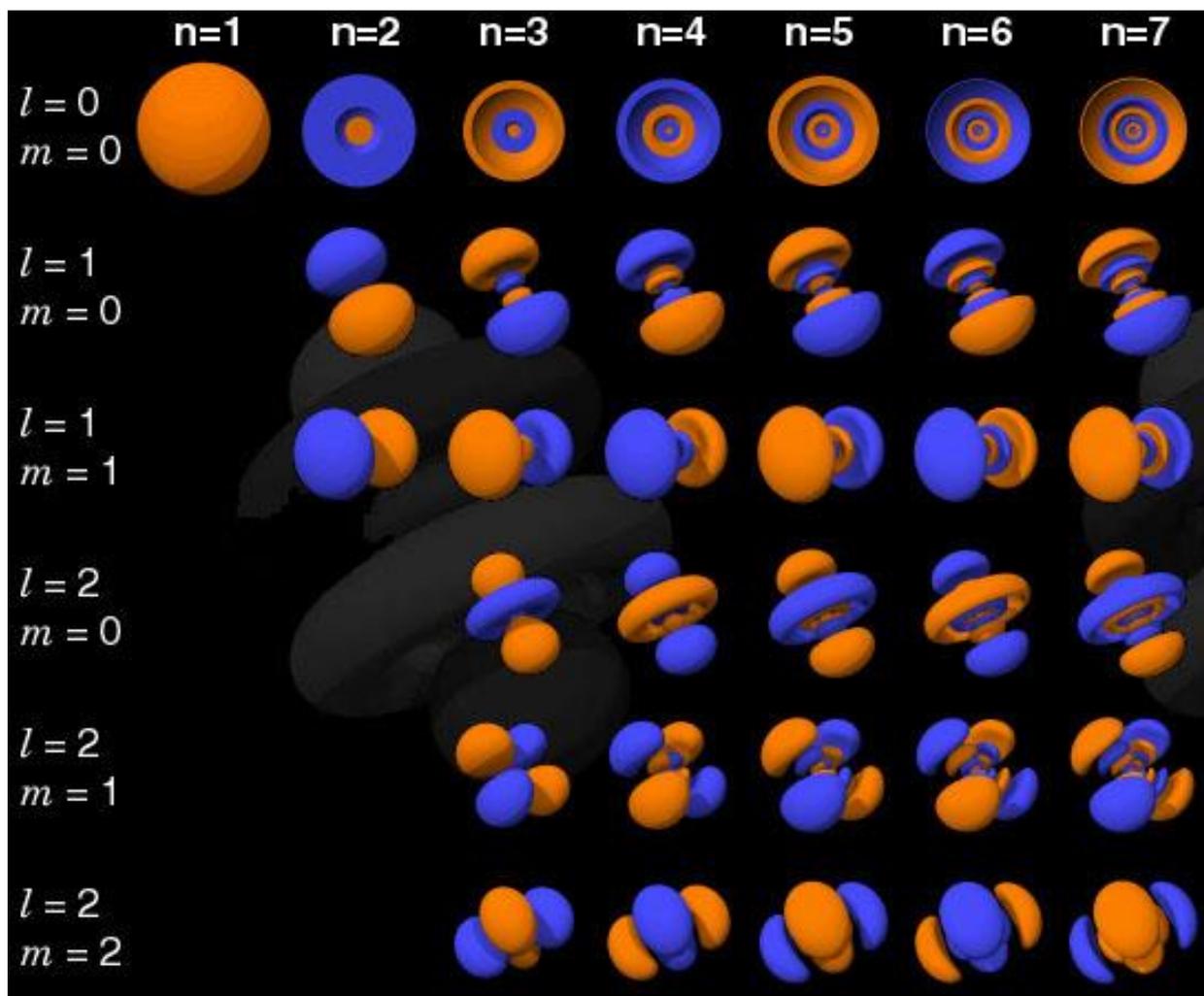
La loro rappresentazione grafica è la seguente (McQuarrie):



Anche qui, bisogna tener presente che stiamo guardando solo la parte angolare, l'orbitale completo sarà ottenuto moltiplicando per la parte radiale.

### Forma degli orbitali: tavola riassuntiva

La figura seguente<sup>3</sup>, dà una rappresentazione grafica dei primi orbitali atomici.



Il cambio di colore arancio-blu all'interno di un orbitale identifica la presenza di un nodo.

Notiamo che ad un certo valore di  $l$  crescono i nodi all'aumentare di  $n$ , come era evidente dalla forma delle funzioni  $r^2 R_{n,l}^2(r)$  che abbiamo presentato prima. Si noti infine che sono riportati solo valori di  $m$  nulli e positivi. Questo perché i corrispondenti valori negativi presentano una forma esattamente uguale ma con una direzione diversa nello spazio.

Se volete potete scaricare il programma per fare i plot degli orbitali al link:  
<http://www.orbitals.com/orb/ov.htm>

<sup>3</sup> <https://www.norton.com/college/chemistry/chemconnections/Stars/pages/orbitals.html>