

L'atomo di idrogeno

R. Dovesi, M. De La Pierre, C. Murace

Corso di Laurea in Chimica
A.A. 2012/2013

Chimica Fisica II

Modello per l'atomo di idrogeno

Modello: protone fisso nell'origine ed elettrone in interazione per mezzo di un potenziale Coulombiano:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Geometria sferica del modello \rightarrow coordinate sferiche

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Equazione di Schrödinger dell'atomo di idrogeno

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

Moltiplichiamo per $2m_e r^2$:

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - 2m_e r^2 \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right] \psi(r, \theta, \phi) = 0$$

Metodo della separazione delle variabili

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

L'equazione diventa:

$$-\frac{\hbar^2}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) \right] \\ - \frac{\hbar^2}{Y(\theta, \phi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = 0$$

Metodo della separazione delle variabili

Separiamo l'equazione in due equazioni, una in r ed una in θ, ϕ :

$$-\frac{1}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) \right] = -\beta \quad (1)$$

$$-\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = \beta \quad (2)$$

Dipendenza da θ e ϕ : equazione 2

$$-\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = \beta$$

Moltiplichiamo per $\sin^2 \theta Y(\theta, \phi)$:

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0$$

E' la stessa equazione del rotatore rigido!

Dipendenza da θ e ϕ : equazione 2

Usiamo ancora la separazione delle variabili:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta + \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = 0$$

Separiamo in due equazioni:

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = m^2 \quad (3)$$

$$\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad (4)$$

Dipendenza da θ e ϕ : risoluzione per ϕ

$$\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2$$

Soluzioni generali:

$$\Phi(\phi) = A_m e^{im\phi} \quad \Phi(\phi) = A_{-m} e^{-im\phi}$$

Condizione periodica su ϕ :

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) \rightarrow e^{\pm i2\pi m} = 1$$

Soluzione finale:

$$\Phi_m(\phi) = A_m e^{im\phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, ..$$

con $A_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ costante di normalizzazione

Dipendenza da θ e ϕ : risoluzione per θ

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = m^2$$

Poniamo $x = \cos \theta$ e $\Theta(\theta) = P(x)$;
troviamo l'equazione di Legendre:

$$(1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left[\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) = 0 \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, ..$$

Dipendenza da θ e ϕ : risoluzione per θ

Condizione per la soluzione:

$$\beta = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$(1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) = 0 \quad \begin{array}{l} m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots \end{array}$$

Soluzioni per $m = 0$: polinomi di Legendre

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$

Ortonormalità:

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_n(x) dx = \frac{2\delta_{ln}}{2l+1}$$

Dipendenza da θ e ϕ : risoluzione per θ

$$(1-x^2)\frac{d^2P}{dx^2}-2x\frac{dP}{dx}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right]P(x)=0 \quad \begin{array}{l} m=0,\pm 1,\pm 2,.. \\ l=0,1,2,.. \end{array}$$

Soluzione per m generico: funzioni associate di Legendre

$$P_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$$

Ortonormalità:

$$\int_{-1}^1 P_l^{|m|}(x) P_n^{|m|}(x) dx = \int_0^\pi P_l^{|m|}(\cos \theta) P_n^{|m|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \delta_{ln}$$

Costante di normalizzazione:

$$N_{lm} = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}$$

Dipendenza da θ e ϕ : risoluzione per θ

Funzioni associate di Legendre

$$P_0^0(x) = 1$$

$$P_1^0(x) = x = \cos \theta$$

$$P_1^1(x) = (1 - x^2)^{1/2} = \sin \theta$$

$$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$P_2^1(x) = 3x(1 - x^2)^{1/2} = 3 \cos \theta \sin \theta$$

$$P_2^2(x) = 3(1 - x^2) = 3 \sin^2 \theta$$

$$P_3^0(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) = \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$P_3^1(x) = \frac{3}{2}(5x^2 - 1)(1 - x^2)^{1/2} = \frac{3}{2}(5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta$$

$$P_3^2(x) = 15x(1 - x^2) = 15 \cos \theta \sin^2 \theta$$

$$P_3^3(x) = 15(1 - x^2)^{3/2} = 15 \sin^3 \theta$$

Soluzione finale per θ e ϕ

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y = 0$$

Funzioni armoniche sferiche

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

con

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, ..$$

$$l = 0, 1, 2, ..$$

Ortonormalità:

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_l^m(\theta, \phi)^* Y_n^k(\theta, \phi) = \delta_{ln} \delta_{mk}$$

Soluzione finale per θ e ϕ

Funzioni armoniche sferiche

$$Y_0^0 = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_1^1 = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^1 = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

$$Y_2^{-1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$

$$Y_2^2 = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$$

$$Y_2^{-2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$$

Momento angolare: \hat{L}^2

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

Coincide con l'operatore tra parentesi quadre dell'equazione 2 in θ e ϕ .

Ricordando che $\beta = l(l+1)$, risulta dunque che le armoniche sferiche $Y(\theta, \phi)$ sono anche autofunzioni dell'operatore \hat{L}^2 :

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

Gli autovalori sono:

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Momento angolare: \hat{L}^2

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

Per il rotatore rigido $\hat{H} = \hat{L}^2/2I$ si trova:

$$\hat{H} Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} Y_l^m(\theta, \phi) \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Momento angolare: componenti

$$L_x = yp_z - zp_y \quad \hat{L}_x \quad -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$L_y = zp_x - xp_z \quad \hat{L}_y \quad -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_z = xp_y - yp_x \quad \hat{L}_z \quad -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Passiamo in coordinate sferiche:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Momento angolare: componenti

$e^{im\phi}$ è autofunzione di \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z(e^{im\phi}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}(e^{im\phi}) = m\hbar(e^{im\phi})$$

$e^{im\phi}$ è anche l'unico fattore dipendente da ϕ nelle armoniche sferiche; dunque le armoniche sferiche $Y(\theta, \phi)$ sono autofunzioni di \hat{L}_z :

$$\begin{aligned}\hat{L}_z Y(\theta, \phi) &= N_{lm} \hat{L}_z P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \\ &= N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) \hat{L}_z e^{im\phi} \\ &= \hbar m Y(\theta, \phi)\end{aligned}$$

Momento angolare: autovalori

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

$$\hat{L}_z^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 m^2 Y(\theta, \phi)$$

da cui:

$$(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2) Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 [l(l+1) - m^2] Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 [l(l+1) - m^2] Y_l^m(\theta, \phi)$$

e:

$$L_x^2 + L_y^2 = \hbar^2 [l(l+1) - m^2]$$

Siccome $L_x^2 + L_y^2$ è somma di due quadrati, e l e m sono interi, si ha:

$$\hbar^2 [l(l+1) - m^2] \geq 0 \quad \rightarrow \quad |m| \leq l$$

Momento angolare: autovalori

$$\hbar^2[l(l+1) - m^2] \geq 0 \quad \rightarrow \quad |m| \leq l$$

Valori possibili per m :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Per un dato valore di l , esistono $2l + 1$ valori di m (degenerazione):

$$g_l = 2l + 1$$

Momento angolare: commutabilità

Le armoniche sferiche sono autofunzioni sia di \hat{L}^2 che di \hat{L}_z ; dunque si possono conoscere contemporaneamente i valori di L^2 e L_z ; questo implica che \hat{L}^2 e \hat{L}_z commutano.

Si può verificare che le armoniche sferiche non sono autofunzioni di \hat{L}_x e \hat{L}_y .

Inoltre si può verificare che le componenti \hat{L}_x , \hat{L}_y e \hat{L}_z commutano tutte e tre con \hat{L}^2 , ma non commutano tra loro.

Dunque si possono misurare contemporaneamente i valori di \hat{L}^2 e di una componente (ad esempio \hat{L}_z), ma non delle due componenti restanti.

Dipendenza da r : equazione 1

Equazione radiale:

$$-\frac{1}{R(r)} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) R(r) \right] = -\beta$$

Poniamo $\beta = l(l+1)$ (dalla soluzione angolare):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] R(r) = 0$$

Dipendenza da r : equazione 1

Quantizzazione dell'energia:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad n = 1, 2, ..$$

Utilizzando il raggio di Bohr:

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}$$

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} \quad n = 1, 2, ..$$

Condizione sui numeri quantici:

$$0 \leq l \leq n - 1 \quad n = 1, 2, ..$$

Dipendenza da r : equazione 1

Soluzioni dell'equazione radiale:

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \left(\frac{2}{na_0} \right)^{l+3/2} r^l e^{-r/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$$

$L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$ sono i polinomi associati di Laguerre.

Normalizzazione:

$$\int_0^\infty R_{nl}^*(r) R_{nl}(r) r^2 dr = 1$$

Dipendenza da r : equazione 1

Polinomi associati di Laguerre

$$n = 1, \quad l = 0 \quad L_1^1(x) = -1$$

$$n = 2, \quad l = 0 \quad L_2^1(x) = -2!(2 - x)$$

$$l = 1 \quad L_3^3(x) = -3!$$

$$n = 3, \quad l = 0 \quad L_3^1(x) = -3!(3 - 3x + \frac{1}{2}x^2)$$

$$l = 1 \quad L_4^3(x) = -4!(4 - x)$$

$$l = 2 \quad L_5^5(x) = -5!$$

$$n = 4, \quad l = 0 \quad L_4^1(x) = -4!(4 - 6x + 2x^2 - \frac{1}{6}x^3)$$

$$l = 1 \quad L_5^3(x) = -5!(10 - 5x + \frac{1}{2}x^2)$$

$$l = 2 \quad L_6^5(x) = -6!(6 - x)$$

$$l = 3 \quad L_7^7(x) = -7!$$

Funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno

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

Ortonormalità:

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

ψ dell'atomo di idrogeno

$$n = 1, \quad l = 0, \quad m = 0 \quad \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\sigma}$$

$$n = 2, \quad l = 0, \quad m = 0 \quad \psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$$

$$l = 1, \quad m = 0 \quad \psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$$

$$l = 1, \quad m = \pm 1 \quad \psi_{21\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$n = 3, \quad l = 0, \quad m = 0 \quad \psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$$

$$l = 1, \quad m = 0 \quad \psi_{310} = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) e^{-\sigma/3} \cos \theta$$

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

$$l = 2, \quad m = 0 \quad \psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

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

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

Nota:

$$\sigma = \frac{Zr}{a_0}$$

Numeri quantici

n numero quantico principale

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

l numero quantico del momento angolare

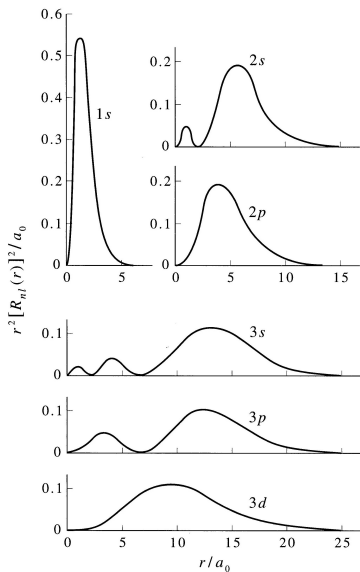
$$|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

m numero quantico magnetico (degenerazione $d_l = 2l + 1$)

$$L_z = m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Parte radiale: densità di probabilità $r^2[R_{nl}(r)]^2$

Numero di nodi: $n - l - 1$



Stato fondamentale dell'atomo di idrogeno: orbitale 1s

Parte angolare:

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \rightarrow \text{costante} \rightarrow \text{simmetria sferica}$$

Parte radiale:

$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

Funzione d'onda totale:

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$$

Stato fondamentale dell'atomo di idrogeno: orbitale 1s

Probabilità radiale:

$$\begin{aligned}\text{Prob}_{1s}(r) &= r^2 dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{100}^*(r, \theta, \phi) \psi_{100}(r, \theta, \phi) \\ &= \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} dr\end{aligned}$$

Valore più probabile di r :

$$r_{1s, \text{Prob max}} = a_0$$

Valor medio di r :

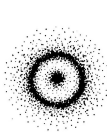
$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr = \frac{3}{2} a_0$$

Orbitali generici dell'atomo di idrogeno

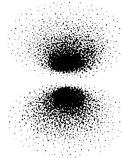
Grafici di densità di probabilità



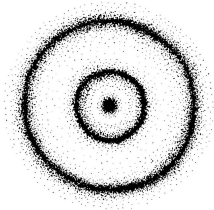
$1s$



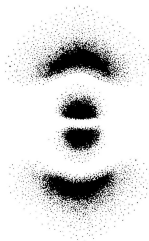
$2s$



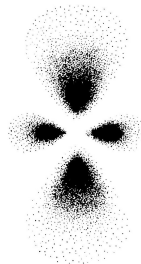
$2p_0$



$3s$



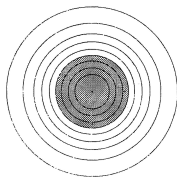
$3p_0$



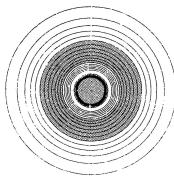
$3d_0$

Orbitali generici dell'atomo di idrogeno

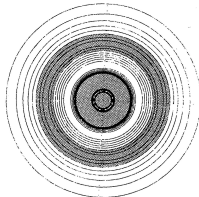
Diagrammi dei contorni di probabilità



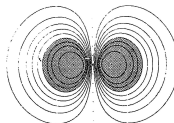
(a) $1s$



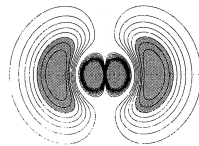
(b) $2s$



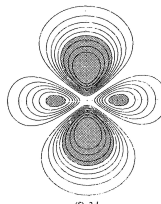
(c) $3s$



(d) $2p_z$



(e) $3p_z$



(f) $3d_z^2$

Parte angolare: rappresentazione reale per $l = 1$

Le armoniche sferiche per $l \neq 0$ possono essere complesse:

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_1^1 = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\theta}$$

$$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\theta}$$

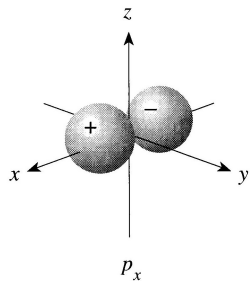
Combinazioni lineari:

$$p_z = Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

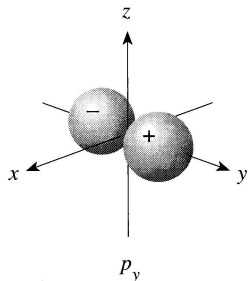
$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$$

$$p_y = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$$

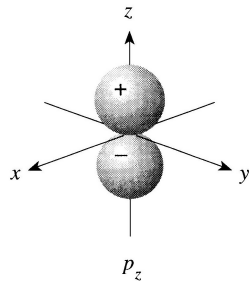
Grafici della parte angolare in rappr. reale per $l = 1$



(a)



(b)



(c)

Parte angolare: rappresentazione reale per $l = 2$

$$d_{z^2} = Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

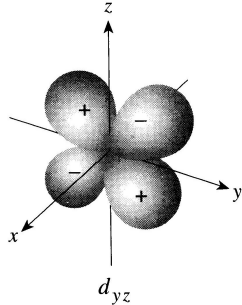
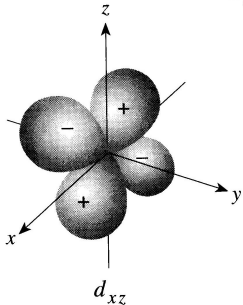
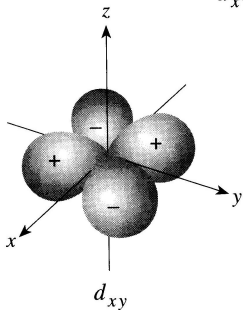
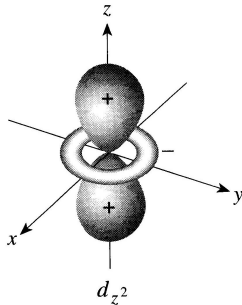
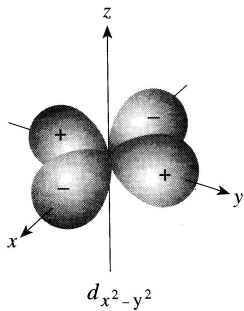
$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$$

$$d_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^1 - Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$$

$$d_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$$

Grafici della parte angolare in rappr. reale per $l = 2$



ψ dell'atomo di idrogeno - rappresentazione reale

$n = 1,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\sigma}$
$n = 2,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
	$l = 1,$	$m = 0$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$
	$l = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \cos \phi$
			$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \sin \phi$
$n = 3,$	$l = 0,$	$m = 0$	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
	$l = 1,$	$m = 0$	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma (6 - \sigma) e^{-\sigma/3} \cos \theta$
	$l = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma (6 - \sigma) e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \phi$
			$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma (6 - \sigma) e^{-\sigma/3} \sin \theta \sin \phi$
	$l = 2,$	$m = 0$	$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$l = 2,$	$m = \pm 1$	$\psi_{3d_{xy}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
			$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
	$l = 2,$	$m = \pm 2$	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
			$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

Nota:

$$\sigma = \frac{Zr}{a_0}$$

L'atomo di elio

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 \right) \psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) + \left(-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{R} - \vec{r}_1|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{R} - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Problema a tre corpi, ma M (massa del nucleo) è molto più grande di m_e . Si può conservare un'approssimazione a nucleo fisso.

L'atomo di elio

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Problema a due corpi.

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ è il termine di repulsione interelettronica.

Rende impossibile una risoluzione esatta dell'equazione.
Sono necessarie tecniche di risoluzione approssimata.