

Teoria quantistica
Sistemi semplici risolvibili
esattamente

ATOMO DI IDROGENO
Funzione d'onda radiale $R(r)$

Chimica Fisica 2
Laurea Tri. Chim. In. 2022-23
Mar 18-4-2023

Prof. Antonio Toffoletti

Atomic structure and spectra

The structure and spectra of hydrogenic atoms

1. H₂ gassoso
2. Atomi di idrogeno elettronicamente eccitati
3. Emissione di luce

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109\,677 \text{ cm}^{-1}$$

COSTANTE di RYDBERG

4. $n_1=1$ serie di Lyman
 $n_1=2$ serie di Balmer
 $n_1=3$ serie di Paschen

Johannes Rydberg
Fisico



Data di nascita:

8 novembre 1854,
Halstad, Minnesota,
Stati Uniti d'America

Data di morte:

28 dicembre 1919,
Lund, Svezia

Studi: Lund University

Con in ogni caso $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$

Atomic structure and spectra

The structure and spectra of hydrogenic atoms

The form of Rydberg equation strongly suggests that the wavenumber of each spectral line can be written as the difference of two **terms**, each of the form

$$T_n = \frac{R_H}{n^2}$$

Il **principio di combinazione di Ritz** afferma che *Il numero d'onda di ogni linea spettrale (di ogni atomo, non solo dell'atomo di idrogeno) è la differenza tra due termini.*

Diciamo che i due **termini** T_1 and T_2 'si combinano' per produrre una linea spettrale di numero d'onda

$$\bar{\nu} = T_2 - T_1$$

Walther Ritz
Fisico



Data di nascita:
22 febbraio 1878,
Sion, Svizzera
Data di morte:
7 luglio 1909,
Gottinga, Germania
Studi: in Zurich e
Göttingen

Atomic structure

The structure and spectra of hydrogenic atoms

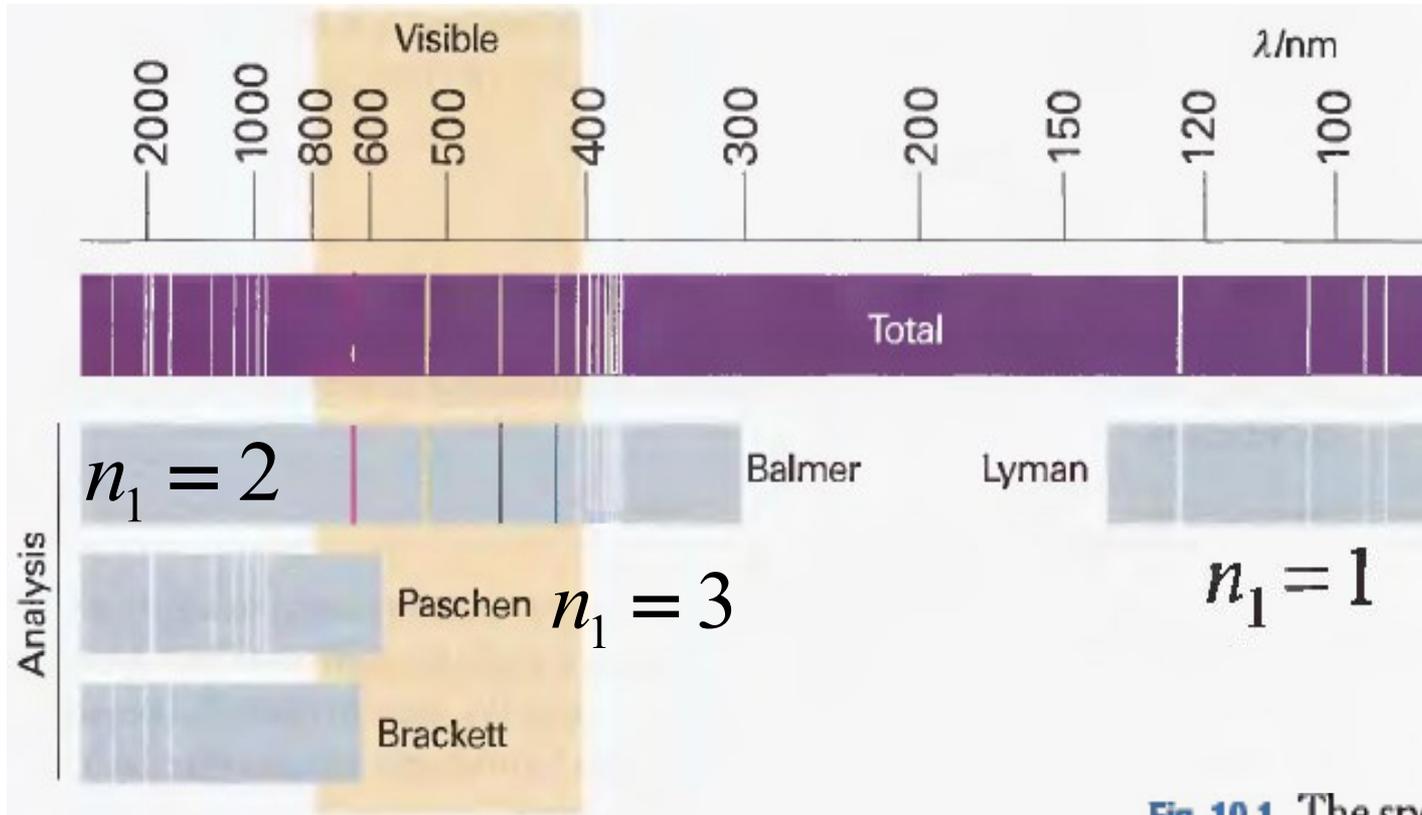


Fig. 10.1 The spectrum of atomic hydrogen. Both the observed spectrum and its resolution into overlapping series are shown. Note that the Balmer series lies in the visible region.

$$\bar{\nu} = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\mathfrak{R}_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

In tutti i casi n_2 è intero e $n_2 > n_1$

Atomic structure

The structure and spectra of hydrogenic atoms

$$T_n = \frac{\mathcal{R}_H}{n^2}$$

Principio di combinazione di Ritz

Il numero d'onda di qualunque riga spettrale è dato dalla differenza di due termini T_i .

Anche per gli atomi a molti elettroni e per le molecole vale il principio di combinazione di **Ritz**, ma l'espressione dei termini nella forma semplice

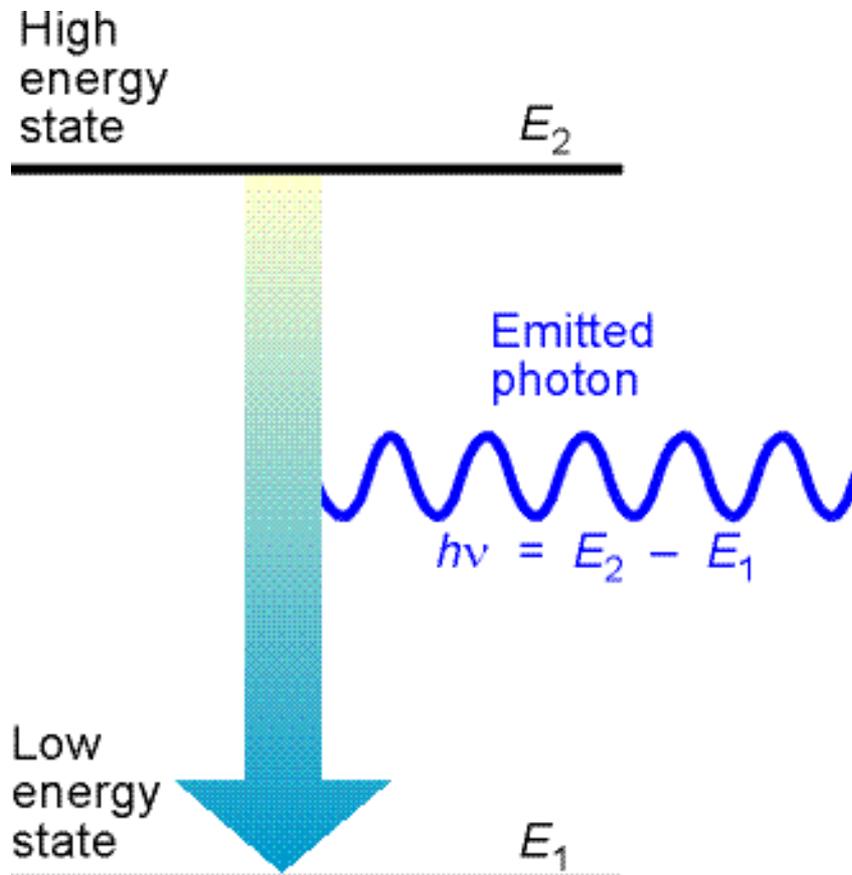
$$\frac{\mathcal{R}_H}{n^2}$$

è possibile solo per i sistemi idrogenoidi.

Atomic structure

The structure and spectra of hydrogenic atoms

L'emissione di luce avviene quando l'atomo passa da uno stato ad energia E_2 ad un altro a energia inferiore E_1 ed emette la differenza di energia ΔE sotto forma di un fotone.



$$T_i = \frac{R_H}{n^2}; \quad E_i = hcT_n$$

$$\bar{\nu} = T_2 - T_1$$
$$\Delta E = hc(T_2 - T_1)$$

Atomic structure

The structure and spectra of hydrogenic atoms

Ricaviamo l'equazione di Schroedinger

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Energia potenziale di Coulomb tra le 2 particelle

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{E}_{K,\text{electron}} + \hat{E}_{K,\text{nucleus}} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\end{aligned}$$

Hamiltoniano completo per le 2 particelle

Vorremmo separare l'eq. di Schroedinger in 2 equazioni che descrivano separatamente:

- Moto dell'atomo come un insieme unico di elettr. e nucleo
- Moto dell'elettrone rispetto al nucleo.

Atomic structure

The structure and spectra of hydrogenic atoms

Ricaviamo l'equazione di Schroedinger

Vorremmo separare l'eq. di Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}$$

Attenzione

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\nabla^2 \neq \nabla_e^2 \neq \nabla_N^2$$

Atomic structure

The separation of variables – DIMOSTRAZIONE - 1

Consider a one-dimensional system in which the potential energy depends only on the separation of the two particles. The total energy is

$$E = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V \quad (9.47)$$

Where $p_1 = m_1 \dot{x}_1$ and $p_2 = m_2 \dot{x}_2$, the dot signifying differentiation with respect to time. The centre of mass (Fig. 9.36) is located at

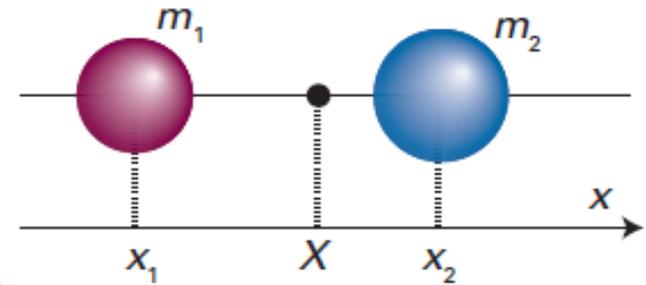
$$X = \frac{m_1}{m} x_1 + \frac{m_2}{m} x_2 \quad m = m_1 + m_2 \quad (9.48)$$

and the separation of the particles is $x = x_1 - x_2$. It follows that

$$x_1 = X + \frac{m_2}{m} x \quad x_2 = X - \frac{m_1}{m} x \quad (9.49)$$

The linear momenta of the particles can be expressed in terms of the rates of change of x and X :

$$p_1 = m_1 \dot{x}_1 = m_1 \dot{X} + \frac{m_1 m_2}{m} \dot{x} \quad p_2 = m_2 \dot{x}_2 = m_2 \dot{X} - \frac{m_1 m_2}{m} \dot{x} \quad (9.50)$$



Atomic structure

The separation of variables – DIMOSTRAZIONE - 2

Then it follows that

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{1}{2}m\dot{X}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 \quad (9.51)$$

where μ is given in eqn 9.6. By writing $P = m\dot{X}$ for the linear momentum of the system as a whole and defining p as $\mu\dot{x}$, we find

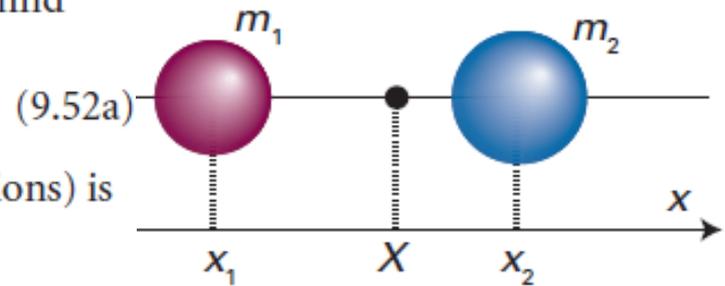
$$E = \frac{P^2}{2m} + \frac{p^2}{2\mu} + V$$

The corresponding hamiltonian (generalized to three dimensions) is therefore

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\text{c.m.}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V \quad (9.52b)$$

where the first term differentiates with respect to the centre of mass coordinates and the second with respect to the relative coordinates.

Now we write the overall wavefunction as the product $\psi_{\text{total}} = \psi_{\text{c.m.}}\psi$, where the first factor is a function of only the centre of mass coordinates and the second is a function of only the relative coordinates. The overall Schrödinger equation, $\hat{H}\psi_{\text{total}} = E_{\text{total}}\psi_{\text{total}}$, then separates by the argument that we have used in Sections 8.2a and 8.7, with $E_{\text{total}} = E_{\text{c.m.}} + E$.



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\text{c.m.}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V$$

Atomic structure

The separation of variables - A

L'intuizione fisica suggerisce che l'intera equazione di Schrödinger dovrebbe separarsi in due equazioni, una per il moto dell'atomo nel suo insieme nello spazio e l'altra per il moto dell'elettrone rispetto al nucleo. In seguito vedremo come si ottiene questa separazione e come mai l'equazione di Schrödinger per il movimento interno dell'elettrone rispetto al nucleo è

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N}$$

dove la differenziazione è ora rispetto alle coordinate dell'elettrone relative al nucleo. La quantità μ è chiamata **massa ridotta**. La massa ridotta è molto simile alla massa dell'elettrone perché m_N , la massa del nucleo, è molto più grande della massa di un elettrone, quindi $1/\mu \approx 1/m_e$ e quindi $\mu \approx m_e$. In tutti i calcoli, tranne il lavoro estremamente preciso, la massa ridotta può essere sostituita da m_e .

Poiché l'energia potenziale è centrosimmetrica (indipendente dall'angolo), possiamo pensare che l'equazione per la funzione d'onda sia separabile in componenti radiale e angolare.

Atomic structure

The separation of variables - A

Poiché l'energia potenziale è centrosimmetrica (indipendente dall'angolo), possiamo pensare che l'equazione per la funzione d'onda sia separabile in componente radiale e angolare.

Pertanto scriviamo

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

ed esaminiamo se l'equazione di Schrödinger può essere separata in due equazioni, una per la **funzione d'onda radiale** $R(r)$ e l'altra per la **funzione d'onda angolare** $Y(\theta, \phi)$. Come mostrato in un'altra procedura, l'equazione effettivamente si separa e le equazioni che dobbiamo risolvere sono

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$$

$$u(r) = rR(r)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}} u = E u$$

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Rotation in 3 dimensions: the particle on a sphere

The separation of variables

The laplacian in spherical polar coordinates is

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

r è costante

laplacian

where the **legendrian**, Λ^2 , is

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$

legendrian



Because r is constant, we can discard the part of the laplacian that involves differentiation with respect to r , and so write the Schrödinger equation as

$$\frac{1}{r^2} \Lambda^2 \psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$$

or, because $l = mr^2$, as

Questa era l'equazione di partenza

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi$$

$$\Lambda^2 \psi = -\varepsilon \psi$$

$$\varepsilon = \frac{2IE}{\hbar^2} = l(l+1)$$

Atomic structure

The separation of variables - B

$$\Lambda^2 \psi = -\epsilon \psi$$

$$\epsilon = \frac{2IE}{\hbar^2} = l(l+1)$$

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$$

$$u(r) = rR(r)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}} u = Eu$$

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

L'equazione $\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y$

è uguale all'equazione di Schrödinger

per una particella libera di muoversi attorno a un punto centrale, e la abbiamo già considerata in precedenza. Le soluzioni sono le **armoniche sferiche** e sono specificate dai numeri quantici l e m_l .

Noi le considereremo più in dettaglio tra poco.

L'equazione

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}} u = Eu$$

è chiamata **equazione d'onda radiale**. L'equazione d'onda radiale descrive il moto di una particella di massa μ in una regione **mono-dimensionale** con $0 < r < \infty$, in cui l'energia potenziale è $V_{\text{eff}}(r)$.

Atomic structure

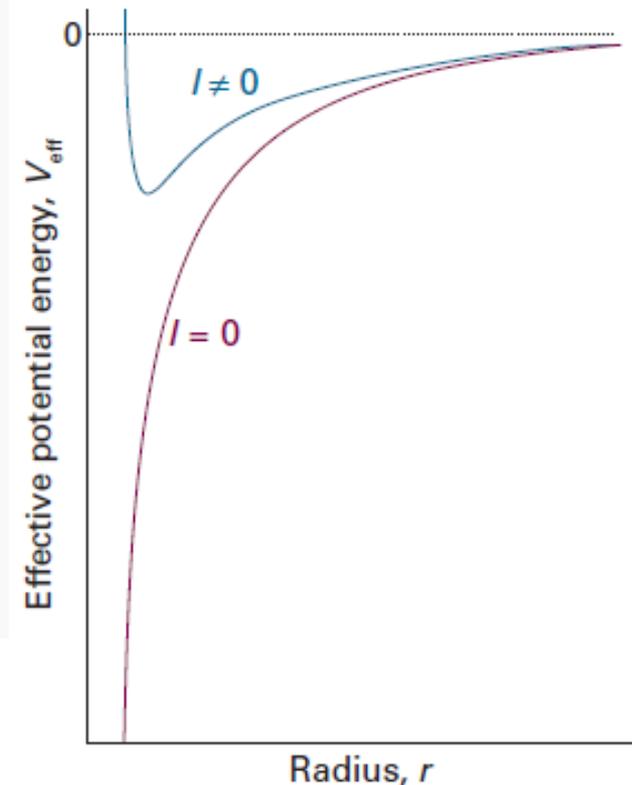
Le soluzioni radiali - A

Possiamo anticipare alcune caratteristiche delle forme delle funzioni d'onda radiali analizzando la forma di V_{eff} . Il primo termine nell'eqn

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Contributo centrifugo

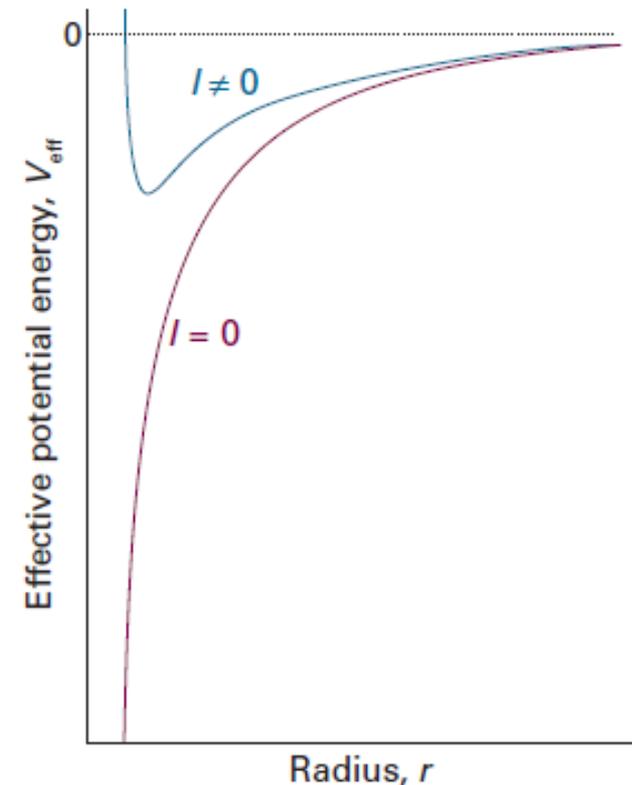
è l'energia potenziale di Coulomb dell'elettrone nel campo del nucleo. Il secondo termine deriva da quanto nella fisica classica sarebbe chiamata la forza centrifuga che deriva dal momento angolare dell'elettrone attorno al nucleo. Quando $l = 0$, l'elettrone non ha momento angolare, e l'energia potenziale effettiva è puramente Coulombiana e attrattiva a tutti i valori di r .



Atomic structure

Le soluzioni radiali - B

Quando $l \neq 0$, il termine centrifugo dà un contributo positivo (repulsivo) all'energia potenziale efficace. Quando l'elettrone è vicino al nucleo ($r \approx 0$), questo termine repulsivo, che è proporzionale a $1/r^2$, supera la componente Coulombiana attrattiva, che è proporzionale a $1/r$, e il risultato netto è una efficace repulsione dell'elettrone dal nucleo. Le due energie potenziali efficaci, quella per $l = 0$ e quella per $l \neq 0$, sono quindi qualitativamente molto differenti vicino al nucleo. Tuttavia, sono simili a grandi distanze perché il contributo centrifugo tende a zero più rapidamente (come $1/r^2$) rispetto al contributo Coulombiano (come $1/r$). Pertanto, possiamo aspettarci che le soluzioni con $l = 0$ e $l \neq 0$ siano abbastanza diverse vicino al nucleo ma simili lontano da esso. Mostriamo più sotto due importanti caratteristiche della funzione d'onda radiale.



Atomic structure

Le soluzioni radiali - C

Mostriamo più sotto due importanti caratteristiche della funzione d'onda radiale

- Close to the nucleus the radial wavefunction is proportional to r^l , and the higher the orbital angular momentum, the less likely it is that the electron will be found there (Fig. 9.3).
- Far from the nucleus all radial wavefunctions approach zero exponentially.

When r is very small (close to the nucleus), $u = rR \approx 0$, so the right-hand side of eqn 9.8b is zero; we can also ignore all but the largest terms (those depending on $1/r^2$) in eqn 9.8b and write

$$-\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}u \approx 0$$

The solution of this equation (for $r \approx 0$) is

$$u \approx Ar^{l+1} + \frac{B}{r^l}$$

Because $R = u/r$, and R must be finite everywhere and in particular at $r = 0$, we must set $B = 0$, and hence obtain $R \approx Ar^l$.

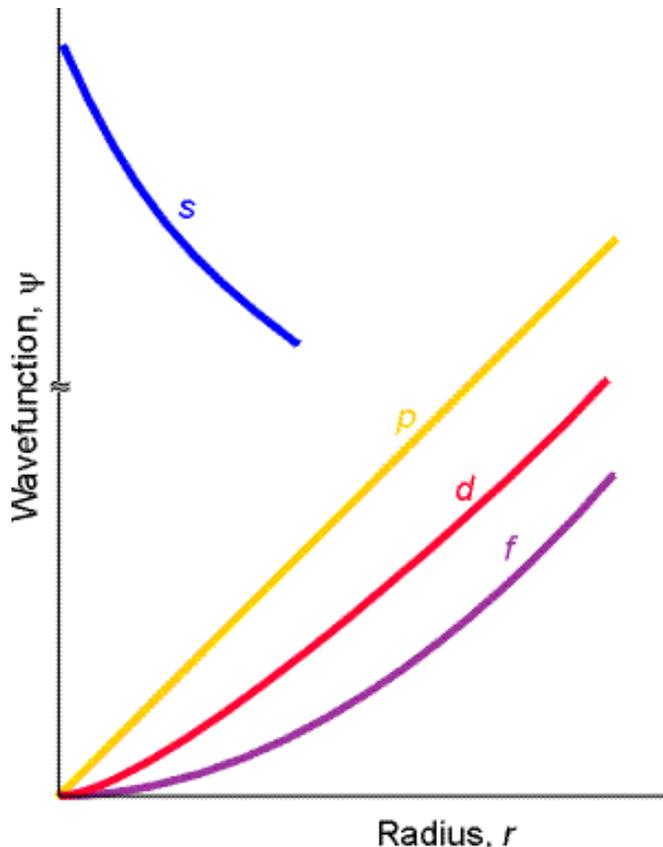
Atomic structure

Le soluzioni radiali - D

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}} u = E u$$

$$u(r) = rR(r)$$

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$



Close to the nucleus, p orbitals are proportional to r , d orbitals are proportional to r^2 , and f orbitals are proportional to r^3 . Electrons are progressively excluded from the neighbourhood of the nucleus as l increases. An s orbital has a finite, nonzero value at the nucleus.

Atomic structure

Le soluzioni radiali - E

Non esamineremo nei dettagli i passaggi per risolvere l'equazione radiale per valori qualunque di r . Diciamo solo che trovare le soluzioni complete, per valori di r qualsiasi, richiede di introdurre un nuovo numero quantico, n , con valori interi, e che le corrispondenti energie permesse hanno la seguente espressione:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}$$

Con $n = 1, 2, 3, \dots$. Si trova che le funzioni radiali dipendono dai valori di entrambi i numeri quantici n e l (ma non da m_l) ed hanno tutte la forma

$$R(r) = \overbrace{r^l}^{\text{Dominant close to the nucleus}} \times \overbrace{(\text{polynomial in } r)}^{\text{Bridges the two ends of the function}} \times \overbrace{(\text{decaying exponential in } r)}^{\text{Dominant far from the nucleus}}$$

Queste funzioni si scrivono più semplicemente in funzione della quantità adimensionale ρ definita da:

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

Il raggio di Bohr, a_0 , vale 52.9 pm; a_0 era il raggio dell'orbita a minor energia dell'elettrone, nel primo modello atomico di Bohr.

Atomic structure

Le soluzioni radiali - F

Specificamente le funzioni d'onda radiali per un elettrone con numeri quantici n e l , sono le seguenti funzioni reali:

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}$$

In cui $L(\rho)$ è un polinomio chiamato **polinomio associato di Laguerre**. Tali polinomi hanno forme assai semplici come $1, \rho, 2-\rho$, ecc. . Vedere la tabella

Il fattore N assicura che la funzione d'onda radiale sia normalizzata a 1 , cioè che

$$\int_0^{\infty} R_{n,l}(r)^2 r^2 dr = 1$$

Il fattore r^2 viene dall'elemento di volume infinitesimo in coordinate polari sferiche:

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Atomic structure

Le soluzioni radiali - G

Table 9.1 Hydrogenic radial wavefunctions

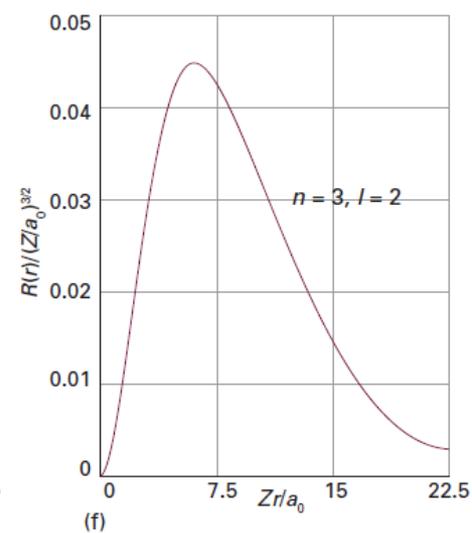
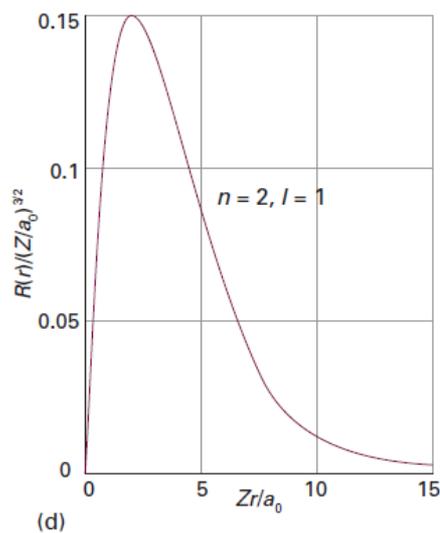
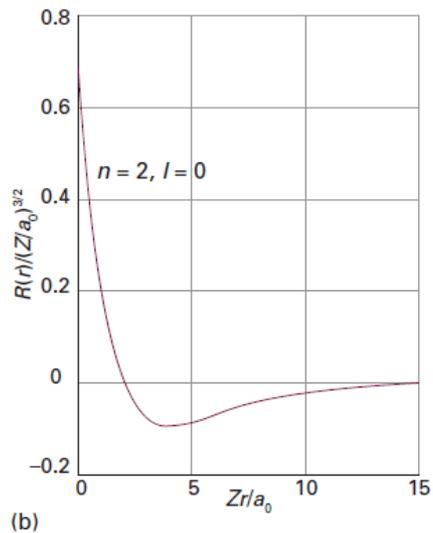
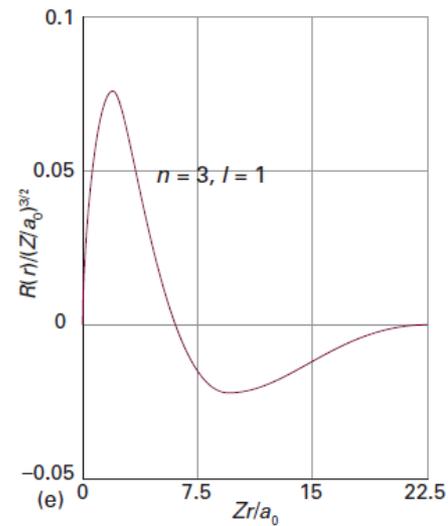
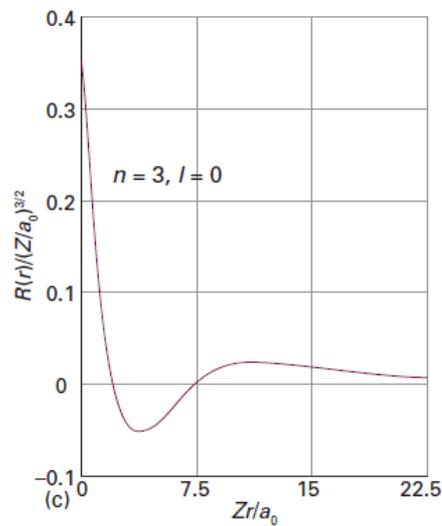
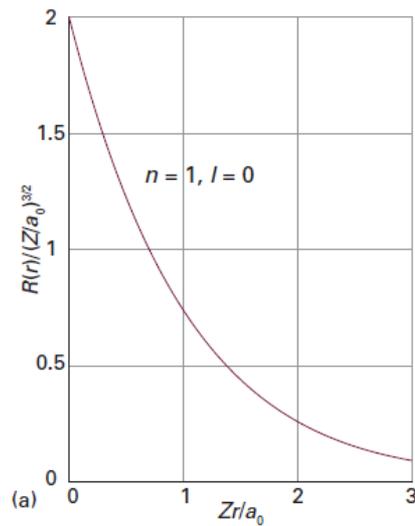
Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{8^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{24^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{243^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$\frac{1}{486^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

$\rho = (2Z/na)r$ with $a = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$. For an infinitely heavy nucleus (or one that may be assumed to be so), $\mu = m_e$ and $a = a_0$, the Bohr radius. The full wavefunction is obtained by multiplying R by the appropriate Y given in Table 8.2.

Funzioni d'onda radiali per i primi pochi stati di atomi idrogenoidi con numero atomico Z .

Atomic structure

Le soluzioni radiali - H



Funzioni d'onda radiali per i primi pochi stati di atomi idrogenoidi con numero atomico Z .

Atomic structure

Le soluzioni radiali - G

ESERCIZIO

To calculate the probability density at the nucleus for an electron with $n = 1$, $l = 0$, and $m_l = 0$, we evaluate ψ at $r = 0$:

$$\psi_{1,0,0}(0,\theta,\phi) = R_{1,0}(0)Y_{0,0}(\theta,\phi) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$$

The probability density is therefore

$$\psi_{1,0,0}(0,\theta,\phi)^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}$$

which evaluates to $2.15 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ when $Z = 1$. ●