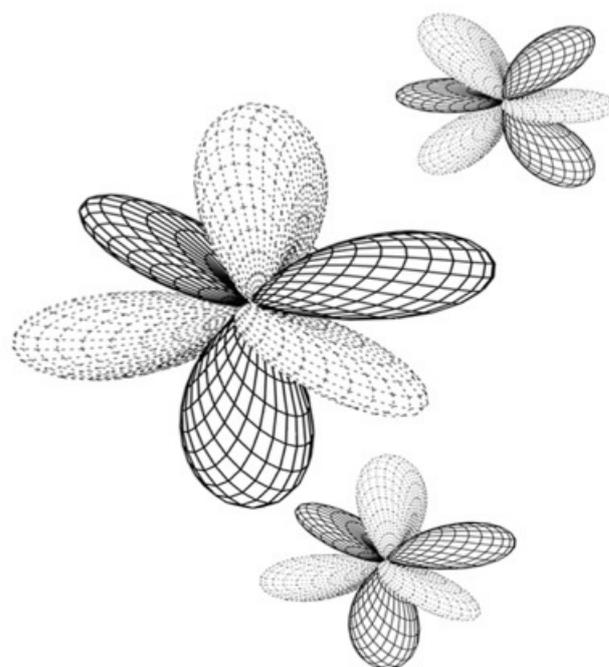


ICP Essential Textbooks in Chemistry

---



Charles S. McCaw

# Orbitals

con applicazioni agli Spettri Atomici

Imperial College Press

---

## Capitolo 2 - Orbitali nell'atomo di idrogeno

### 2.1 Coordinate polari sferiche

Nell'atomo di idrogeno, è più facile considerare il nucleo come al centro del nostro sistema di coordinate destrorse. Supponiamo che il nucleo sia un punto stazionario. Data la simmetria sferica di un atomo di idrogeno isolato, è più pratico utilizzare coordinate polari sferiche. Queste sono illustrate nella figura 2.1.

$r$  è la distanza radiale, che è sempre positiva. Gli angoli  $\theta$  e  $\varphi$  sono un po' come la latitudine e la longitudine quando si considerano le posizioni sul globo (tranne che sono misurati in gradi e la latitudine è misurata dall'equatore). Nelle coordinate polari sferiche  $\theta$  è noto come colatitudine e si trova nell'intervallo da 0 a  $\pi$  radianti;  $\varphi$  è noto come angolo azimutale e si trova nell'intervallo da 0 a  $2\pi$  radianti. Sono correlati alle coordinate cartesiane come segue:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}\right)$$

$$\varphi = \arctan(y/x)$$

Le relazioni inverse sono:

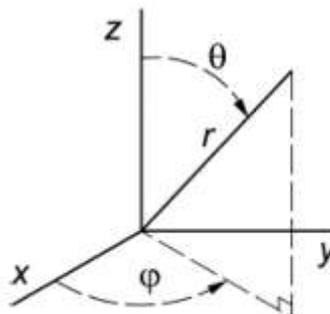
$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

Un grande vantaggio dell'utilizzo di coordinate polari sferiche per descrivere l'elettrone dell'idrogeno è che la funzione d'onda può essere fattorizzata in una parte radiale, cioè dipendente solo da  $r$ , e una parte angolare, dipendente solo da  $\theta$  e  $\varphi$ , il che semplifica i calcoli.

Figura 2.1. Il sistema di coordinate polari sferiche.



### 2.2 Gradi di libertà e numeri quantici

Fin dai primi esperimenti spettroscopici nel diciannovesimo secolo è stato evidente che gli atomi assorbono ed emettono energia in quantità discrete. (La prima equazione per descrivere le lacune energetiche negli atomi di idrogeno usando quello che era effettivamente un numero quantico fu ideata dal maestro svizzero-tedesco J.J. Balmer nel 1885.) Ciò causò terribili problemi alla meccanica classica, che non poteva spiegare i risultati adeguatamente.

Alcune semplici analogie che usano le onde stazionarie possono illustrare l'origine dei numeri quantici. Consideriamo l'onda stazionaria su una corda di chitarra pizzicata. L'onda stazionaria può avere solo determinate lunghezze d'onda a causa del vincolo che la corda è fissata a ciascuna estremità. Nella meccanica ondulatoria tale vincolo è noto come condizione al contorno. La nota energetica (o fondamentale) più bassa si ha quando la lunghezza della corda è mezza lunghezza d'onda, cioè gli unici punti della corda in cui l'ampiezza è fissata a zero sono alle estremità. Questi punti zero sono noti come nodi. Le onde stazionarie ad alta energia hanno lunghezze d'onda più corte. La successiva onda di energia più alta, la prima armonica, ha la metà della lunghezza d'onda della fondamentale, così che un'intera lunghezza d'onda è trattenuta dalla corda e c'è un terzo nodo a metà della corda. In musica, queste differenze armoniche sono le ottave. L'armonica ad energia più alta ha un terzo della lunghezza d'onda della fondamentale. Si scopre che l'energia delle onde stazionarie consentite è una funzione di  $n - 1$ , dove  $n$  è il numero di nodi sulla corda. ( $n - 1$  è usato in modo che la fondamentale assuma un valore di 1 e le armoniche siano multipli di questo.)  $n - 1$  qui è analogo a un numero quantico e la sua origine risiede nella condizione al contorno imposta sull'onda stazionaria.<sup>1</sup>

Nell'esempio della corda di chitarra pizzicata, c'è solo un grado di libertà nella vibrazione poiché la corda può essere considerata unidimensionale. Un'analogia bidimensionale sarebbe un tamburo quadrato nel piano  $xy$ . Quando la membrana viene colpita, le sue vibrazioni hanno due gradi di libertà in quanto la membrana può essere considerata bidimensionale. (Gli assi  $x$  e  $y$  sono indipendenti in quanto sono reciprocamente perpendicolari o ortogonali.) Questo porta a due numeri quantici,  $n_x$  e  $n_y$ , diciamo, dove  $n_x$  è il numero di nodi sull'asse  $x$  del tamburo mentre  $n_y$  si riferisce all'asse  $y$ . Ogni numero quantico si riferisce a una condizione al contorno: il fatto che l'ampiezza alle estremità del tamburo su ciascun asse sia fissata a zero. L'energia di queste onde stazionarie sarebbe, analogamente, una funzione di  $(n_x - 1)(n_y - 1)$ . L'analogo tridimensionale, un cubo vibrante, è più difficile da visualizzare, ma potremmo estendere l'analisi per concludere che ha tre gradi di libertà, che le sue vibrazioni sono associate a tre numeri quantici,  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ , e che il l'energia delle sue onde stazionarie è una funzione di  $(n_x - 1)(n_y - 1)(n_z - 1)$ .

Le analogie che coinvolgono il moto circolare avranno una somiglianza più stretta con l'atomo di idrogeno. E le funzioni d'onda su un anello circolare di filo? Si può pensare che un cerchio non abbia confini, ma esiste, in effetti, una condizione al contorno. Affinché un'onda sulla spira circolare sia un'onda stazionaria, la sua ampiezza ad un angolo  $\varphi$  da un punto di riferimento deve essere uguale alla sua ampiezza all'angolo  $\varphi + 2\pi$ . Sebbene possiamo considerare bidimensionale un cerchio nel piano  $xy$ , se lo descriviamo con coordinate polari sferiche dal centro del cerchio allora  $r$  e  $\theta$  sono costanti, lasciando solo una singola coordinata,  $\varphi$ . Quindi il cerchio è unidimensionale con un grado di libertà, e c'è una condizione al contorno per le sue funzioni d'onda.

Potremmo descrivere la funzione d'onda con un singolo numero quantico, diciamo  $m$ , che è il numero di piani nodali che passano attraverso l'onda stazionaria sul loop (che genererà  $2m$  punti nodali sulla funzione dell'onda stazionaria). Considerando le funzioni d'onda come onde stazionarie su un cerchio, le armoniche successive hanno un piano nodale aggiuntivo. Si scopre che l'energia delle funzioni d'onda circolari è una funzione di  $m$ . Per analogia con le armoniche sulla stringa unidimensionale e l'equazione (1.6), la funzione generale per le onde su un filo circolare è

$$\Psi = N_{\varphi} e^{im\varphi}$$

---

<sup>1</sup> È convenzione numerare queste armoniche del guscio principale in atomi da 1, ma altri sistemi oscillanti come vibrazioni e rotazioni sono numerate da zero.

dove  $N_\varphi$  è la costante arbitraria davanti a qualsiasi autofunzione e  $m$  è il numero di piani nodali associata all'onda stazionaria. Una combinazione lineare delle funzioni  $m$  e  $-m$  fornisce una funzione reale per l'onda stazionaria con  $m$  piani nodali.

L'analogia bidimensionale di un'onda stazionaria circolare è una sfera elastica vibrante. In coordinate polari sferiche misurate dal centro della sfera  $r$  è costante, lasciando  $\theta$  e  $\varphi$  come i due gradi di libertà, ciascuno con le proprie condizioni al contorno,  $\Psi(r, \theta, \varphi) = \Psi(r, \theta + 2\pi, \varphi)$  e  $\Psi(r, \theta, \varphi) = \Psi(r, \theta, \varphi + 2\pi)$ . Ci sono due numeri quantici risultanti,  $m$  relativo a  $\varphi$  e  $l$  relativo a  $\theta$ . I nodi relativi a  $l$  saranno discussi ulteriormente nella Sezione 2.4.

L'onda stazionaria circolare tridimensionale fornisce le soluzioni per l'elettrone dell'idrogeno. Con  $r$ ,  $\theta$  e  $\varphi$  tutti variabili ci sono tre gradi di libertà, tre condizioni al contorno e tre numeri quantici. La condizione al contorno per  $r$  è che deve decadere a zero all'infinito — altrimenti l'elettrone non sarebbe localizzato sull'atomo. Il numero quantico associato a  $r$  è chiamato  $n$  in quanto vi sono alcuni parallelismi con il caso della corda vibrante.

### 2.3 Momento angolare

Abbiamo visto nella Sezione 1.3 che esiste un operatore per determinare la quantità di moto di un elettrone usando un'equazione agli autovalori. Questo era un momento lineare,  $m\vec{v}$  che è un vettore poiché la velocità ( $\vec{v}$ ) è un vettore. Una quantità più rilevante per il moto circolare è il momento angolare,  $\vec{l}$ , anch'esso un vettore, che è definito come il prodotto vettoriale  $\vec{r} \times \vec{p}$ . Se una particella si muove in un cerchio, il vettore che descrive il suo momento angolare punta perpendicolarmente al piano del cerchio. Piuttosto che definire l'energia cinetica come  $\frac{1}{2}I\omega^2 = l^2/2I$  usiamo l'energia cinetica rotazionale  $\frac{1}{2}mv^2 = p^2/2m$ , dove  $I$  è il momento di inerzia dell'elettrone e  $\omega$  è la grandezza della velocità angolare (che è la velocità lineare divisa per il raggio).

Ci sono, tuttavia, tre gradi di libertà per il momento angolare,  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$ . La meccanica quantistica del momento angolare è un argomento complicato perché il principio di indeterminazione di Heisenberg (che è una manifestazione dell'indeterminatezza di certe quantità misurate simultaneamente) vieta che tutte e tre le componenti del momento angolare siano note simultaneamente. L'entità del momento angolare e la sua componente lungo un asse specificato ( $l_z$ , per convenzione) possono essere conosciute esattamente<sup>2</sup>. (2) Il vettore del momento angolare 3D ha quindi una lunghezza nota e può essere rappresentato dalla superficie di un cono con angolo del cono noto, ma ha una direzione non specificata.

$l_z$  è definito come una rotazione antioraria attorno all'asse  $z$ , che va dall'asse  $x$  positivo all'asse  $y$  positivo nel nostro sistema di coordinate destrorso, cioè nello stesso senso in cui l'angolo  $\varphi$  è definito nella figura 2.1. Seguendo la definizione del prodotto incrociato, e secondo una rotazione antioraria, possiamo esprimere  $l_z$  come  $xp_y - yp_x$ . Convertiamo questa definizione classica in un operatore quantomeccanico come descritto nella Sezione 1.3:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

<sup>2</sup> A rigor di termini, il momento angolare non può mai essere conosciuto con precisione arbitraria a causa dell'indeterminatezza associata ai campi di materia.

Le descrizioni dei momenti angolari attorno a tutti e tre gli assi possono essere generalizzate da un determinante, dove  $i, j, k$  sono vettori unitari che puntano lungo gli assi  $x, y, z$ , rispettivamente.

$$\hat{L} = \frac{\hbar}{i} \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$

Quando il momento  $\hat{l}_z$  angolare agisce su un'autofunzione del momento angolare restituisce il momento angolare proiettato sull'asse  $z$ ,  $m$ , in unità di  $\hbar$ :

$$l_z = |\Psi\rangle = \hbar m |\Psi\rangle$$

### Esercizio 5

Annota gli operatori per  $\hat{l}_x$  e  $\hat{l}_y$  in coordinate cartesiane, come nell'equazione (2.4).

### Esercizio 6

Dimostrare che gli operatori  $\hat{l}_x$  e  $\hat{l}_y$  non commutano calcolando il commutatore  $[\hat{l}_x, \hat{l}_y]$ .

### Esercizio 7

Dedurre i valori degli altri cinque commutatori,  $[\hat{l}_y, \hat{l}_x]$ ,  $[\hat{l}_y, \hat{l}_z]$ .

### Esercizio 8

Usa le equazioni (2.1), (2.2) e (2.15) per calcolare  $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$  in coordinate polari sferiche.

### Esercizio 9

Dimostrare che  $e^{im\varphi}$  è un'autofunzione di  $\hat{l}_z$  e che l'equazione (2.6) è vera.

È, tuttavia, ammissibile conoscere simultaneamente  $\hat{l}_z$  e la grandezza quadrata del momento angolare totale  $l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$ . Questo perché non ci sono informazioni direzionali in  $l^2$  poiché è composto da prodotti scalari di tutti e tre gli assi cartesiani. Questa ammissibilità può anche essere derivata dal commutatore dei relativi operatori del momento angolare. Poiché ci sono solo due momenti angolari orbitali osservabili simultaneamente per un elettrone, queste sono le quantità descritte dai due numeri quantici angolari,  $l$  e  $m$ . (La definizione di  $m$  usata dai chimici è equivalente alla  $m$  menzionata nella Sezione 2. nel contesto dei piani nodali.)  $l$  si riferisce alla grandezza del momento angolare orbitale totale dell'elettrone in quello stato e quindi è sempre positivo. Aumenta di passi interi in comune con tutti gli altri numeri quantici che incontriamo, con il suo valore minimo consentito pari a 0 quando non c'è momento angolare orbitale.  $m$  si riferisce all'orientamento del vettore del momento angolare, in particolare alla sua proiezione sull'asse  $z$ . Varia anche in passi interi, come discusso nella Sezione 2.2. Non sorprende, quindi, che l'intervallo ammissibile di  $m$  sia  $-l, -l + 1, \dots, 0, 1, \dots, l - 1, l$ . Ne consegue che per ogni valore di  $l$  ci sono  $2l + 1$  possibili valori di  $m$ .

### Esercizio 10

Qual è il numero totale di orbitali associati a un guscio quantico principale,  $n$ ?

## 2.4 Funzioni d'onda angolari dell'elettrone di idrogeno

Le funzioni d'onda per un elettrone in un atomo di idrogeno si applicano generalmente a particelle quantistiche in un campo elettrostatico centrosimmetrico. Anche un elettrone al di fuori di un nucleo di elettroni schermanti in un atomo può essere descritto da funzioni simili.

Seguendo gli argomenti nella Sezione 1.2 e 2.2, non è sorprendente scoprire che la funzione d'onda che coinvolge  $\varphi$ , con il suo legame con il moto circolare unidimensionale e il numero

quantico  $m$  è la stessa dell'equazione (2.3). La costante di normalizzazione davanti a ciascuno degli esponenziali (vedi Sezione 1.5) è

$$N_\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

La normalizzazione di questa funzione è la seguente. Il complesso coniugato di  $N_\omega = e^{im\varphi}$  è  $N_\omega = e^{-im\varphi}$ . Il prodotto di queste due funzioni è semplicemente  $N_\varphi^2$ : poiché  $e^{im\varphi} e^{-im\varphi} = e^0 = 1$ ,  $N_\varphi$  è scelto in modo tale che l'integrale di  $\Psi^* \Psi$  rispetto a  $\varphi$  tra 0 e  $2\pi$  (che è tutto lo spazio per  $\varphi$ ) dà 1. Poiché  $N_\varphi$ , è solo un numero, viene tolto dall'integrale:

$$N_\varphi^2 = \int_0^{2\pi} 1 \cdot d\varphi = 1$$

L'integrale arriva a  $2\pi$  quindi  $N_\varphi$  deve essere uguale a  $1/\sqrt{2\pi}$ .

È necessaria molta algebra per derivare le funzioni di  $\theta$  che sono autofunzioni simultanee di  $l_z$ , e  $l^2$  (spiegate in [9]). Sono le funzioni di Legendre associate, che in realtà dipendono da  $|m|$  oltre che da  $l$ . Sono tutte reali e danno il simbolo  $P_l^m$ . Le funzioni  $P_l^0$  si possono trovare costruendo una serie ortogonale di funzioni di potenze crescenti di  $\cos \theta$ , come descritto nella Sezione 1.4. Gli operatori ladder sono necessari per generare le funzioni per diversi valori di  $m$  [9]. Le  $P_l^m$  per  $l = 0$  da 0 a 3 sono raccolte nella Tabella 2.1 con le costanti di normalizzazione,  $N_\theta$  [25], come discusso in Sezione 1.5.

Gli orbitali atomici possono essere descritti usando funzioni armoniche sferiche,  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Sono costruiti dalle funzioni di Legendre associate, con la loro costante di normalizzazione,  $N_\theta$ , e l'esponenziale complesso dell'equazione (2.3),  $e^{im\varphi}$ , con la sua costante di normalizzazione,  $N_\varphi$ .

### Esercizio 11

Mostrare che le funzioni d'onda azimutali  $e^{-im\varphi}/\sqrt{2\pi}$  e  $e^{im\varphi}/\sqrt{2\pi}$  sono ortogonali calcolando  $\langle -m|m \rangle$ .

**Tabella 2.1** Le funzioni di Legendre associate,  $P_l^m$ , fino a  $l = 3$  con le loro costanti di normalizzazione,  $N_\theta$  [25].

$P_l^m$	$N_\theta$	$P_l^m(\theta)$
$P_0^0$	$\sqrt{2}/2$	1
$P_1^0$	$\sqrt{6}/2$	$\cos \theta$
$P_1^{\pm 1}$	$\sqrt{3}/2$	$\sin \theta$
$P_2^0$	$\sqrt{10}/4$	$(3 \cos^2 \theta - 1)$
$P_2^{\pm 1}$	$\sqrt{15}/2$	$\sin \theta \cos \theta$
$P_2^{\pm 2}$	$\sqrt{15}/4$	$\sin^2 \theta$
$P_3^0$	$\sqrt{14}/4$	$(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$P_3^{\pm 1}$	$\sqrt{42}/8$	$\sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$
$P_3^{\pm 2}$	$\sqrt{105}/4$	$\sin^2 \theta \cos \theta$
$P_3^{\pm 3}$	$\sqrt{70}/8$	$\sin^3 \theta$

### Esercizio 12

Mostrare che le funzioni di Legendre associate  $P_1^1$  e  $P_1^0$  sono ortogonali calcolando  $\langle P_1^1 | P_1^0 \rangle$

### Esercizio 13

Dimostrare che la funzione di Legendre associata  $P_2^0$ , la funzione angolare per un orbitale  $d_{z^2}$ , è correttamente normalizzata.

Le funzioni angolari danno le forme caratteristiche degli orbitali atomici. Il numero quantico  $l$  si riferisce al tipo di subshell, a cui di solito ci si riferisce con una lettera, come mostrato in Tabelle 2.2. Le subshell che assumono valori di  $l$  di 0, 1, 2 e 3 ricevono rispettivamente le etichette  $s, p, d$  e  $f$ , per ragioni storiche. Considerando gli elettroni di  $s$  in modo classico,  $\vec{r} \times \vec{p} = 0$ , e quindi i vettori di posizione e quantità di moto devono puntare nella stessa direzione, il che implica che il movimento dell'elettrone di  $s$  è avanti e indietro attraverso il nucleo piuttosto che attorno ad esso.

Per  $m$  diverso da zero gli  $\Psi(\varphi)$  sono complessi. Questi sono resi reali prendendo combinazioni lineari, come mostrato nell'equazione (1.8). Le combinazioni lineari sono ancora soluzioni alle equazioni agli autovalori dell'Hamiltoniana e del momento angolare, quindi questa procedura è accettabile (vedi Sezione 1.4). Allo stesso modo, la sottrazione della funzione complessa coniugata è accettabile poiché l'orbitale risultante è del tutto immaginario. Quando questo viene moltiplicato per il suo complesso coniugato per ottenere la funzione di densità di probabilità il risultato è del tutto reale e positivo. Si noti che il momento angolare  $l_z$  di tutte le combinazioni lineari reali, di fatto scompare: il vettore del momento angolare deve quindi giacere nel piano  $xy$ , facendo ruotare gli elettroni in un ciclo verticale. Tuttavia le funzioni reali non sono più strettamente autofunzioni del momento angolare (sebbene siano di  $\hat{l}^2$ ). Le funzioni seno e coseno reali non possono essere autofunzioni di un operatore quantità di moto poiché l'operatore implica una derivata prima (ad esempio l'equazione (1.12)), che restituisce una funzione trigonometrica diversa. Possono tuttavia essere autofunzioni dell'energia cinetica o operatori Hamiltoniani in quanto implicano derivate seconde (equazione (2.22)), restituendo la stessa funzione trigonometrica. Le vere funzioni orbitali insieme alle loro etichette chimiche sono raccolte nella Tabella 2.1.

Orbital	$N_\theta$	$P_l^m(\theta)$	Linear comb.	$N_\varphi$	$\psi(\varphi)$
$s$	$\sqrt{2}/2$	$P_0^0(\theta)$	$ 0\rangle$	$1/\sqrt{2\pi}$	1
$p_z$	$\sqrt{6}/2$	$P_1^0(\theta)$	$ 0\rangle$	$1/\sqrt{2\pi}$	1
$p_x$	$\sqrt{3}/2$	$P_1^1(\theta)$	$ 1\rangle +  -1\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos \varphi$
$p_y$	$\sqrt{3}/2$	$P_1^1(\theta)$	$ 1\rangle -  -1\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin \varphi$
$d_{z^2}$	$\sqrt{10}/4$	$P_2^0(\theta)$	$ 0\rangle$	$1/\sqrt{2\pi}$	1
$d_{xz}$	$\sqrt{15}/2$	$P_2^1(\theta)$	$ 1\rangle +  -1\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos \varphi$
$d_{yz}$	$\sqrt{15}/2$	$P_2^1(\theta)$	$ 1\rangle -  -1\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin \varphi$
$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{15}/4$	$P_2^2(\theta)$	$ 2\rangle +  -2\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos 2\varphi$
$d_{xy}$	$\sqrt{15}/4$	$P_2^2(\theta)$	$ 2\rangle -  -2\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin 2\varphi$
$f_{z^3}$	$\sqrt{14}/4$	$P_3^0(\theta)$	$ 0\rangle$	$1/\sqrt{2\pi}$	1
$f_{xz^2}$	$\sqrt{42}/8$	$P_3^1(\theta)$	$ 1\rangle +  -1\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos \varphi$
$f_{yz^2}$	$\sqrt{42}/8$	$P_3^1(\theta)$	$ 1\rangle -  -1\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin \varphi$
$f_{x(x^2-y^2)}$	$\sqrt{105}/4$	$P_3^2(\theta)$	$ 2\rangle +  -2\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos 2\varphi$
$f_{xyz}$	$\sqrt{105}/4$	$P_3^2(\theta)$	$ 2\rangle -  -2\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin 2\varphi$
$f_{x(x^2-3y^2)}$	$\sqrt{70}/8$	$P_3^3(\theta)$	$ 3\rangle +  -3\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos 3\varphi$
$f_{y(3x^2-y^2)}$	$\sqrt{70}/8$	$P_3^3(\theta)$	$ 3\rangle -  -3\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin 3\varphi$

**Tabella 2.2** Le funzioni d'onda angolari orbitali in forma reale per gli orbitali  $s, p, d, f$  con le loro costanti di normalizzazione,  $N_\varphi$ , e le combinazioni lineari delle funzioni  $e^{im\varphi}$  richieste [25]. Per la forma delle funzioni vedi Tabella 2.1.

### Esercizio 14

Dimostrare che la combinazione lineare  $(e^{im\varphi}/\sqrt{2\pi} + e^{-im\varphi}/\sqrt{2\pi})/\sqrt{4\pi}$  è ortogonale a  $(e^{im\varphi}/\sqrt{2\pi} - e^{-im\varphi}/\sqrt{2\pi})/\sqrt{4\pi}$  calcolando l'integrale  $1/\sqrt{4\pi} \cdot \langle e^{im\varphi} + e^{-im\varphi} | e^{im\varphi} - e^{-im\varphi} \rangle$ .

**Tabella 2.3** Le funzioni angolari orbitali per gli orbitali  $s, p, d, f$  negli orbitali la loro forma cartesiana completa con costanti di normalizzazione. Vedi il testo per una spiegazione della conversione.

Orbital	Normalisation	Full Cartesian function
$s$	$1/(2\sqrt{\pi})$	$1$
$p_z$	$\sqrt{3}/(2\sqrt{\pi})$	$z/r$
$p_x$	$\sqrt{3}/(2\sqrt{\pi})$	$x/r$
$p_y$	$\sqrt{3}/(2\sqrt{\pi})$	$y/r$
$d_{z^2}$	$\sqrt{5}/(4\sqrt{\pi})$	$(3z^2 - r^2)/r^2$
$d_{xz}$	$\sqrt{15}/(2\sqrt{\pi})$	$xz/r^2$
$d_{yz}$	$\sqrt{15}/(2\sqrt{\pi})$	$yz/r^2$
$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{15}/(4\sqrt{\pi})$	$(x^2 - y^2)/r^2$
$d_{xy}$	$\sqrt{15}/(2\sqrt{\pi})$	$xy/r^2$
$f_{z^3}$	$\sqrt{7}/(4\sqrt{\pi})$	$z(5z^2 - 3r^2)/r^3$
$f_{xz^2}$	$\sqrt{42}/(8\sqrt{\pi})$	$x(5z^2 - r^2)/r^3$
$f_{yz^2}$	$\sqrt{42}/(8\sqrt{\pi})$	$y(5z^2 - r^2)/r^3$
$f_{z(x^2-y^2)}$	$\sqrt{105}/(4\sqrt{\pi})$	$z(x^2 - y^2)/r^3$
$f_{xyz}$	$\sqrt{105}/(2\sqrt{\pi})$	$xyz/r^3$
$f_{x(x^2-3y^2)}$	$\sqrt{70}/(8\sqrt{\pi})$	$x(x^2 - 3y^2)/r^3$
$f_{y(3x^2-y^2)}$	$\sqrt{70}/(8\sqrt{\pi})$	$y(3x^2 - y^2)/r^3$

Le etichette cartesiane per le forme reali degli orbitali possono essere ottenute convertendo  $\Psi(\theta, \varphi)$  in  $\Psi(x, y, z)$  usando equazioni (2.2) e la prima delle equazioni (2.1). Oltre alle ben note formule dei doppi angoli,  $\cos(2\varphi) = \cos(\varphi)^2 - \sin(\varphi)^2$  e  $\sin(2\varphi) = 2 \cos(\varphi) \sin(\varphi)$ , abbiamo bisogno della formula trigonometrica ad angoli multipli nelle equazioni (2.9) per stabilire le etichette cartesiane per gli orbitali  $f$  e superiori. Le espressioni cartesiane complete sono raccolte nella Tabella 2.3.

$$\begin{aligned}\cos(3\varphi) &= \cos(\varphi)(\cos(\varphi)^2 - 3 \cdot \sin(\varphi)^2) \\ \sin(3\varphi) &= \sin(\varphi)(3 \cdot \cos(\varphi)^2 - \sin(\varphi)^2)\end{aligned}$$

Quando si prendono combinazioni lineari di esponenziali complessi per rendere le funzioni orbitali reali (o del tutto immaginarie) la normalizzazione delle funzioni trigonometriche risultanti, che saranno  $2 \cdot \cos(m\varphi)$  e  $i2 \cdot \sin(m\varphi)$ . Il coefficiente 2 (o comunque qualsiasi costante) davanti a queste funzioni può essere ignorato poiché il processo di normalizzazione fornisce la costante per la quale la funzione deve essere moltiplicata affinché la funzione d'onda sia valida<sup>3</sup>. Quindi Dirac descrive gli autovettori come vettori che sono definiti dalla direzione in cui puntano nello spazio delle fasi e la cui lunghezza è solo il risultato della normalizzazione [7]. Tutte le funzioni  $\cos(m\varphi)$  e  $i \cdot \sin(m\varphi)$  sono normalizzate per  $1/\sqrt{\pi}$ . Quando una di queste funzioni viene moltiplicata per il suo complesso coniugato, restituisce il suo quadrato reale, che viene convertito in una semplice forma trigonometrica utilizzando la formula del coseno a doppio angolo:

$$N_\varphi^2 = \int_0^{2\pi} \cos(m\varphi)^2 \cdot d\varphi = \int_0^{2\pi} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2m\varphi) \right) \cdot d\varphi = 1$$

L'integrazione conduce a:

$$N_\varphi^2 \left[ \frac{\varphi}{2} + \frac{1}{4m} \sin(2m\varphi) \right]_0^{2\pi} = N_\varphi^2 \cdot \pi = 1$$

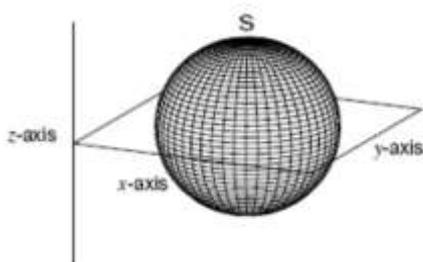
<sup>3</sup> La  $i$  può anche essere ignorata in quanto non ha significato fisico.

Risolvendo l'espressione precedente per  $N_\varphi$  si ottiene la costante di normalizzazione come previsto. Un processo simile è seguito per  $i \cdot \sin(m\varphi)$ :

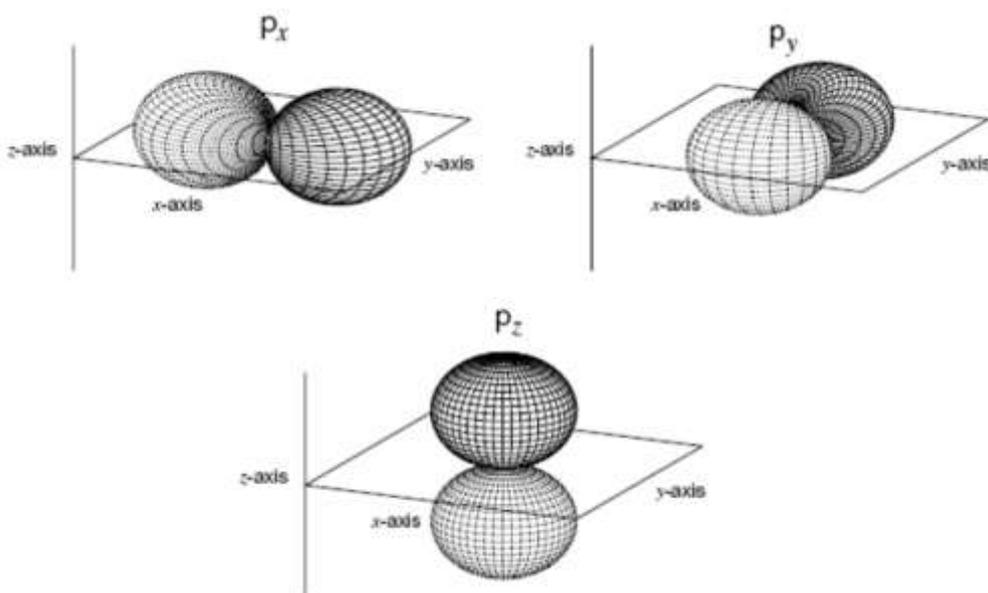
$$N_\varphi^2 = \int_0^{2\pi} \sin(m\varphi)^2 \cdot d\varphi = \int_0^{2\pi} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2m\varphi) \right) \cdot d\varphi = 1$$

Le figure 2.2, 2.3, 2.4, e 2.5 mostrano le forme esatte dell'ampiezza per le funzioni d'onda angolari degli orbitali  $s, p, d, f$ , rispettivamente. Dove l'ampiezza è negativa, l'orbitale è rappresentato con linee tratteggiate. Sembrano grafici tridimensionali, ma sono solo bidimensionali in termini di coordinate polari sferiche, poiché sono solo funzioni di  $\theta$  e  $\varphi$ . I grafici non sono isosuperfici poiché la parte radiale della funzione d'onda non è inclusa.

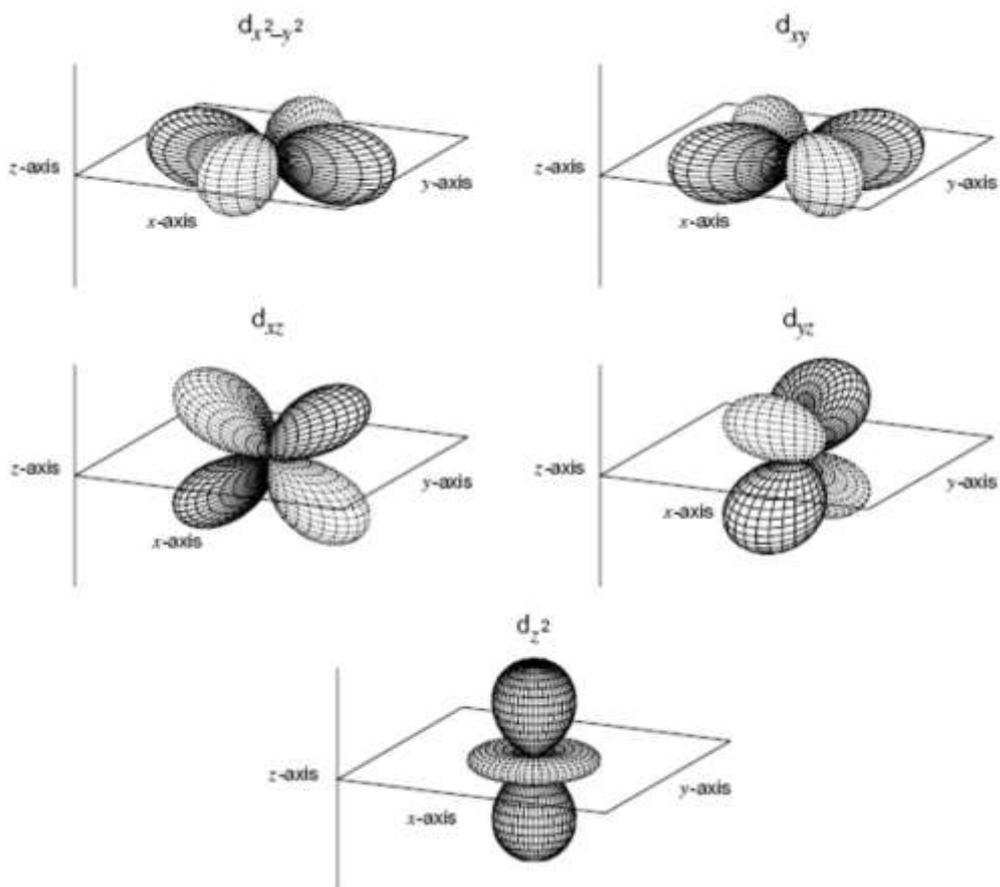
I nodi nelle funzioni angolari orbitali sono piani o coni. Il numero di piani o coni nodali è uguale a  $l$ , cioè nessun piano o cono nodale per gli orbitali  $s$ , uno per gli orbitali  $p$  (il piano  $yz$  per l'orbitale  $p_x$ , ecc.) e due per gli orbitali  $d$  (i piani  $xz$  e  $yz$  per l'orbitale  $d_{xy}$ , ecc.). Nel caso di  $d_{z^2}$  ci sono due coni nodali, uno sopra e uno sotto il piano  $xy$ . Quando  $m = 0$ ,  $e^{im\varphi} = 1$  come pure nei casi in cui la funzione angolare è proprio la funzione di Legendre associata opportunamente normalizzata.



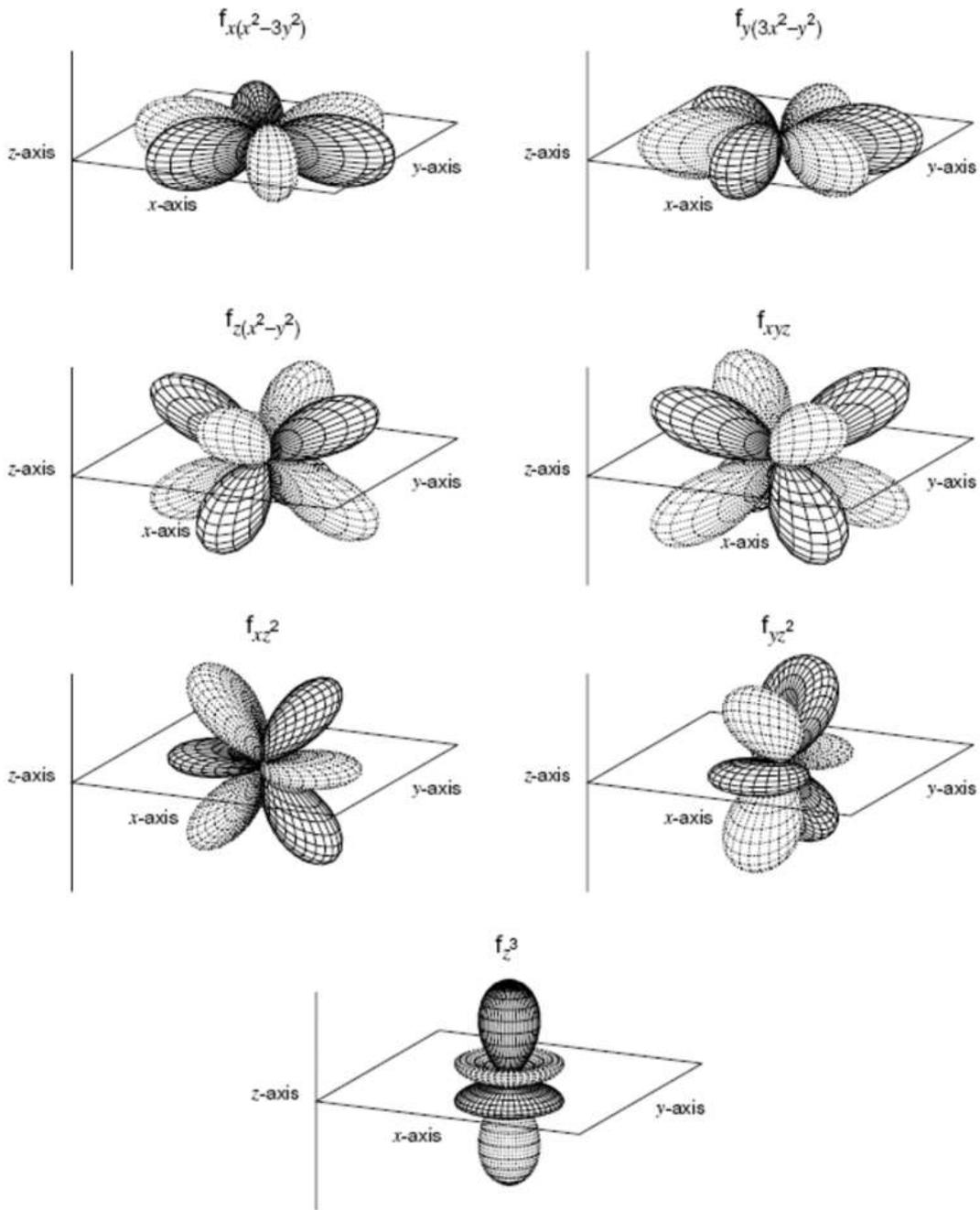
**Figura 2.2.** La funzione d'onda angolare per l'orbitale atomico  $s$ .



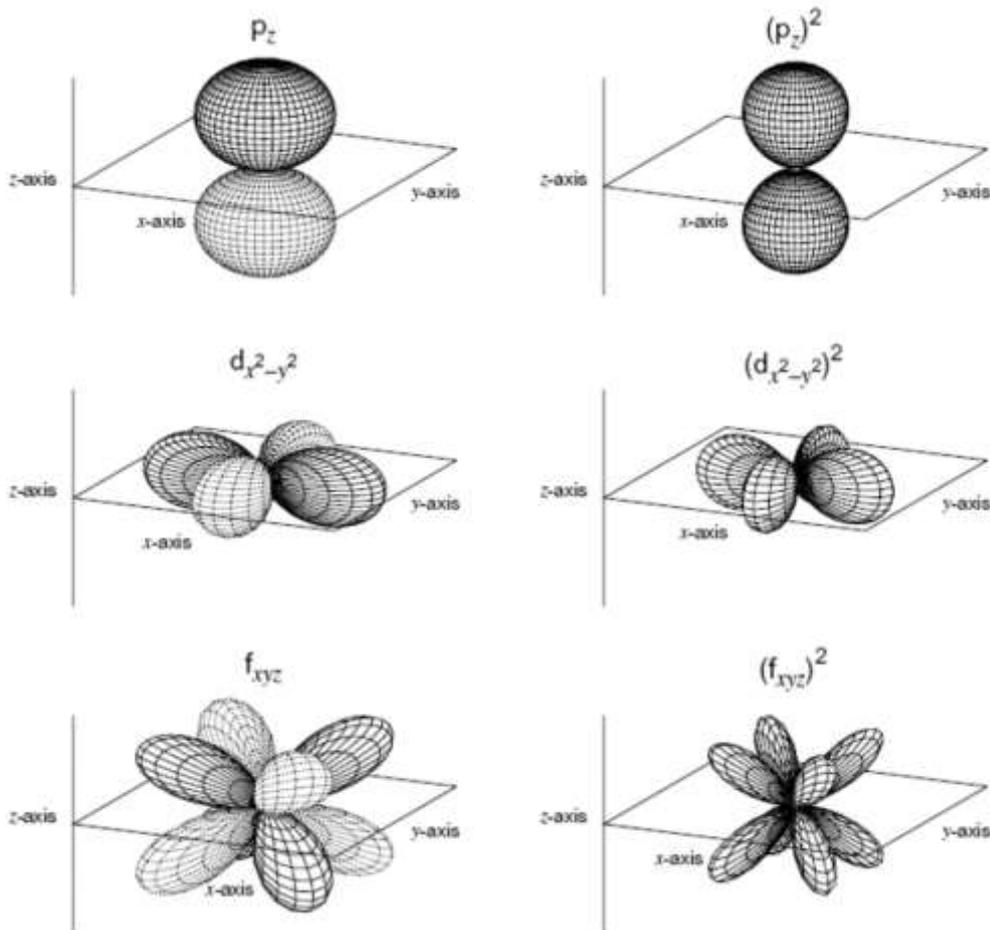
**Figura 2.3.** Le funzioni d'onda angolari per gli orbitali atomici  $p$ . Le linee tratteggiate indicano la fase negativa.



**Figura 2.4.** Le funzioni d'onda angolari per gli orbitali atomici  $d$ . Le linee tratteggiate indicano la fase negativa.



**Figura 2.5.** Le funzioni d'onda angolari per gli orbitali atomici  $f$ . Le linee tratteggiate indicano la fase negativa.



**Figura 2.6.** Le funzioni d'onda angolari e i loro quadrati, cioè le loro densità di probabilità, per gli orbitali atomici  $p_z$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $f_{xyz}$ . Le linee tratteggiate indicano la fase negativa.

Va notato che se un orbitale è quadrato per mostrare la densità di probabilità, la sua forma cambierà, con i lobi che appariranno più sottili, poiché le funzioni trigonometriche elevate a potenze più elevate sono più curve. Non ci sono, ovviamente, fasi associate alle densità di probabilità, poiché la probabilità è sempre positiva. La Figura 2.6 mostra gli orbitali  $p_z$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $f_{xyz}$  insieme alle loro densità di probabilità per illustrare la differenza. In ogni subshell il valore di  $l$  dà la potenza a cui sono elevate le funzioni trigonometriche; questa potenza è raddoppiata nella densità di probabilità.

È stato ampiamente commentato che tra gli orbitali  $d_{z^2}$  sembra essere quello strano. Sebbene ciò sia inevitabile nella simmetria sferica, è stato sottolineato che i cinque orbitali  $d$  hanno lo stesso aspetto in un ambiente con simmetria quintuplice [26]. Si possono fare alcune generalizzazioni sulle forme di questi orbitali. Poiché gli orbitali sono definiti rispetto a un unico asse  $z$ , questo è l'asse attorno al quale ogni orbitale ha la maggior simmetria rotazionale. Il valore  $|m|$  associato a ciascuna combinazione orbitale o lineare fornisce quindi informazioni sulla potenza a cui  $z$  è elevato nella forma cartesiana delle funzioni di densità di probabilità angolare. Nello specifico,  $z$  è elevato alla potenza di  $l - |m|$ .

All'interno di una data subshell il numero di lobi su un orbitale dipende dal numero di assi cartesiani che appaiono nell'etichetta orbitale. In ogni subshell, quando  $m = 0$  c'è un solo asse cartesiano, l'asse  $z$ , nell'etichetta orbitale, elevato alla potenza di  $l$ . Questi orbitali hanno sempre  $l + 1$  lobi, contando ogni anello cilindricamente simmetrico come un lobo. Nel contesto delle subshell più comunemente viste,  $s, p, d$ , l'orbitale  $d$  con  $m = 0$  è davvero quello dispari, avendo un numero diverso di lobi rispetto agli altri orbitali nella sua subshell. Tuttavia, quando si considerano le subshell superiori ci si rende conto che in realtà le subshell  $s$  e  $p$  sono casi speciali in quanto hanno tutti i loro orbitali con lo stesso numero di lobi in simmetria sferica.

## 2.5 Orbitali $f$ cubici nell'atomo di idrogeno

È comune lavorare con orbitali atomici in simmetria cubica, cioè assumendo che gli assi  $x, y, z$  siano equivalenti, come nel caso dei centri tetraedrici e ottaedrici. Gli orbitali reali definiti in precedenza per le subshell  $s, p, d$  hanno già una simmetria cubica (nonostante l'aspetto inevitabilmente diverso dell'orbitale  $d_{z^2}$ ). Lo stesso non vale per la subshell  $f$  dove è chiaro che gli orbitali sono stati definiti rispetto a un unico asse ( $z$ ).

Gli orbitali  $f$  possono essere trasformati in insiemi cubici, esaminando come si comportano le loro funzioni angolari sotto le rotazioni del gruppo ottaedrico. Poiché queste rotazioni inter convertono  $x, y, z$ , è più facile lavorare con le funzioni d'onda angolari dell'idrogeno in forma cartesiana [27,28]. Gli orbitali sono raggruppati insieme poiché sono invarianti rispetto alle rotazioni o sono ruotati l'uno nell'altro. Le combinazioni lineari di orbitali che si comportano in modo simile sotto le rotazioni vengono quindi ortonormalizzate, cioè i loro coefficienti vengono scelti in modo tale che quando il prodotto della funzione d'onda di un orbitale con il complesso coniugato di un altro è integrato su tutto lo spazio il risultato è 0 a parte quando i due orbitali sono lo stesso, nel qual caso il risultato è 1.

$\psi(\text{cubic})$	$\psi(Y_3^m(\theta, \varphi))$
$ f A_2 a_2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}Y_3^2 - \frac{1}{\sqrt{2}}Y_3^{-2}$
$ f T_1 1\rangle$	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}Y_3^{-3} - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}Y_3^1$
$ f T_1 0\rangle$	$Y_3^0$
$ f T_1 -1\rangle$	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}Y_3^3 - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}Y_3^{-1}$
$ f T_2 1\rangle$	$-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}Y_3^3 + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}Y_3^{-1}$
$ f T_2 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}Y_3^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}Y_3^{-2}$
$ f T_2 -1\rangle$	$-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}Y_3^{-3} + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}Y_3^1$

**Tabella 2.4** Le funzioni d'onda angolari orbitali per orbitali  $f$  in simmetria cubica in termini di funzioni armoniche sferiche

Le combinazioni lineari cubiche delle funzioni d'onda angolari dell'idrogeno per la subshell  $f$  in termini delle loro funzioni armoniche sferiche sono raccolte nella Tabella 2.4 usando le etichette di simmetria di Griffith [28]. Le funzioni armoniche sferiche  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  sono definite come:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{m>0} N \cdot P_l^m(\theta) e^{1m\varphi}$$

dove  $N$  è una costante di normalizzazione che può essere trovata dalla Tabella 2.2. Il fattore di fase dall'aspetto strano ha lo scopo di trasmettere l'approccio adottato da Condon e Shortley nel loro trattato classico [29], utilizzato dalla maggior parte degli autori. La funzione armonica sferica prende una fase negativa solo quando  $m$  è sia dispari che positivo. Questa è una scelta naturale quando le funzioni armoniche sferiche sono generate da un operatore di abbassamento [9].

Alcune delle funzioni d'onda angolari cubiche mostrate nella Tabella 2.4 mescolano autofunzioni  $|3m\rangle$  con diverse grandezze di  $m$ . Queste funzioni rimangono complesse e quindi le combinazioni lineari mostrate nella Tabella 2.5 sono necessarie affinché tutti gli orbitali cubici siano reali. Si noti che la funzione  $m = 0$  è interamente reale. I segni sono scelti in modo che le funzioni orbitali angolari risultanti siano positive.

È evidente dalla tabella 2.4 che alcuni degli orbitali  $f$  sono gli stessi sia nella simmetria sferica che in quella ottaedrica. Gli orbitali  $f$  in queste due simmetrie sono mostrati nella Tabella 2.6. Le etichette sferiche indicano le etichette  $m$  utilizzate nelle combinazioni lineari:  $\pm m$  indica la combinazione lineare  $|m\rangle - | -m\rangle$ . L'etichetta ottaedrica classifica gli orbitali in base a come vengono trasformati dalle operazioni di simmetria ottaedrica (rotazioni a due, tre, quattro volte, ecc.).

**Tabella 2.5** Combinazioni lineari delle funzioni d'onda angolari cubiche nella subshell  $f$  della Tavola 2.4 necessarie per generare funzioni reali, seguendo le fasi adottate da Griffith [28].

Cubic $f$ orbital	Normalisation	Linear combination
$f_{z^3}$	$-(1/\sqrt{2})$	$ f T_1 1\rangle -  f T_1 -1\rangle$
$f_{y^3}$	$i(1/\sqrt{2})$	$ f T_1 1\rangle +  f T_1 -1\rangle$
$f_{z(x^2-y^2)}$	$(1/\sqrt{2})$	$ f T_2 1\rangle -  f T_2 -1\rangle$
$f_{y(z^2-x^2)}$	$i(1/\sqrt{2})$	$ f T_2 1\rangle +  f T_2 -1\rangle$

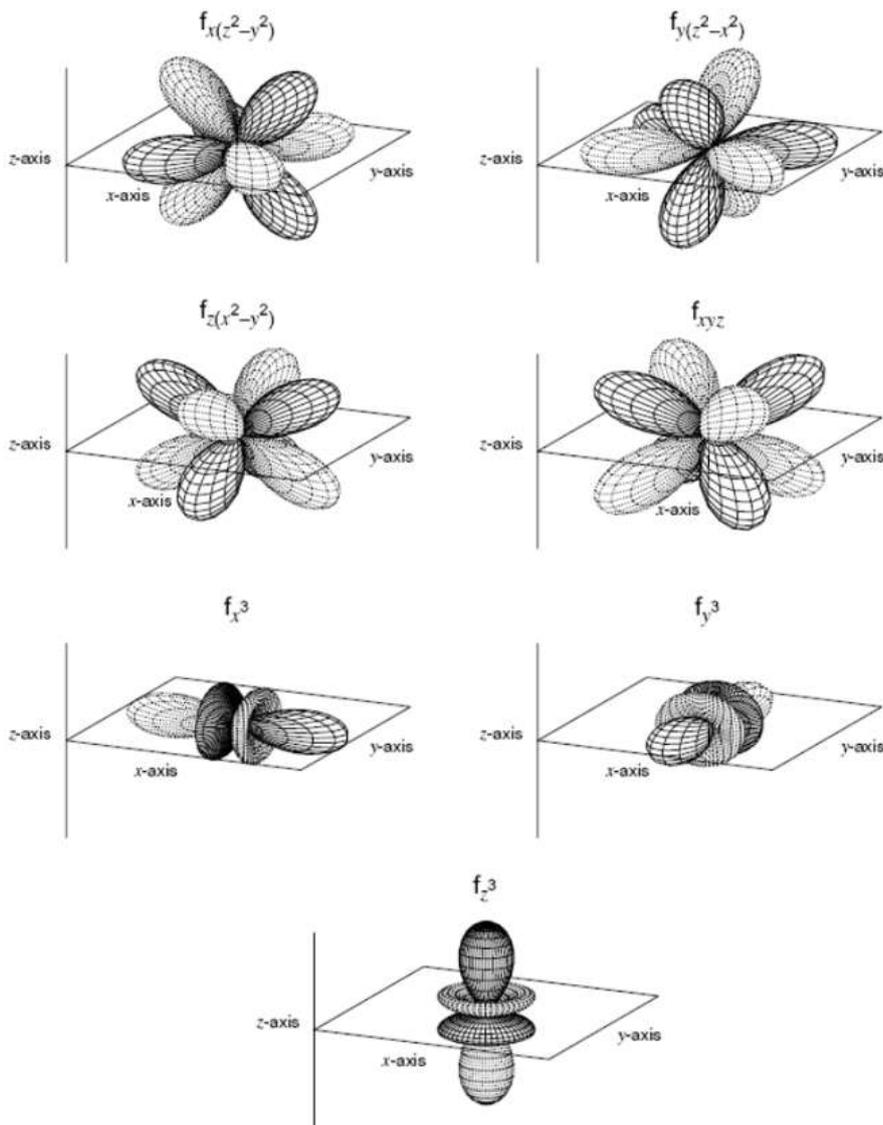
**Tabella 2.6** Gli orbitali  $f$  sferici e cubici. Vedere il testo per la spiegazione delle etichette.

Spherical $f$ orbital	Label		Cubic $f$ orbital	Label
$f_{z^3}$	0	=	$f_{z^3}$	$T_1$
$f_{xz^2}$	$\pm 1$		$f_{x^3}$	$T_1$
$f_{yz^2}$	$\mp 1$		$f_{y^3}$	$T_1$
$f_{z(x^2-y^2)}$	$\pm 2$	=	$f_{z(x^2-y^2)}$	$T_2$
$f_{xyz}$	$\mp 2$	=	$f_{xyz}$	$A_2$
$f_{x(x^2-3y^2)}$	$\pm 3$		$f_{x(z^2-y^2)}$	$T_2$
$f_{y(3x^2-y^2)}$	$\mp 3$		$f_{y(z^2-x^2)}$	$T_2$

**Tabella 2.7** Le funzioni angolari orbitali per orbitali  $f$  cubici nella loro forma cartesiana completa con costanti di normalizzazione.

$f$ orbital	Normalisation	Full Cartesian function
$f_{z^3}$	$\sqrt{7}/(4\sqrt{\pi})$	$z(5z^2 - 3r^2)/r^3$
$f_{x^3}$	$\sqrt{7}/(4\sqrt{\pi})$	$x(5x^2 - 3r^2)/r^3$
$f_{y^3}$	$\sqrt{7}/(4\sqrt{\pi})$	$y(5y^2 - 3r^2)/r^3$
$f_{z(x^2-y^2)}$	$\sqrt{105}/(4\sqrt{\pi})$	$z(x^2 - y^2)/r^3$
$f_{xyz}$	$\sqrt{105}/(2\sqrt{\pi})$	$xyz/r^3$
$f_{x(z^2-y^2)}$	$\sqrt{105}/(4\sqrt{\pi})$	$x(z^2 - y^2)/r^3$
$f_{y(z^2-x^2)}$	$\sqrt{105}/(4\sqrt{\pi})$	$y(z^2 - x^2)/r^3$

Le funzioni angolari orbitali cubiche  $f$  in forma cartesiana sono raccolte nella Tabella 2.7. Le funzioni sono calcolate utilizzando le voci nelle Tabelle 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5.



**Figura 2.7.** Le funzioni d'onda angolari per gli orbitali atomici  $f$  in simmetria cubica. Le linee tratteggiate indicano la fase negativa.

Le funzioni d'onda angolari orbitali cubiche  $f$  sono tracciate in Figura 2.7. Dove l'ampiezza è negativa l'orbitale è rappresentato con linee tratteggiate.

Come si è visto con gli orbitali  $f$  sferici, il numero di lobi visti in un orbitale cubico all'interno di un dato subshell dipende dal numero di diversi assi cartesiani che compaiono nell'etichetta dell'orbitale. L'ispezione di queste etichette rivela lo stato uguale degli assi cartesiani, e questa simmetria si riflette naturalmente nell'aspetto degli orbitali.

## 2.6 Funzioni d'onda radiali dell'elettrone dell'idrogeno

Consideriamo ora l'equazione di Schrödinger per l'elettrone dell'idrogeno. Come accennato nella Sezione 1.3 si tratta di un'equazione agli autovalori. L'operatore è noto come Hamiltoniano, dato il simbolo  $\hat{H}$ , ed è l'operatore per l'energia totale, cioè energia cinetica + energia potenziale. Restituisce quindi l'energia totale dell'elettrone come suo autovalore. Usando l'operatore quantistico per la quantità di moto e per la distanza possiamo tradurre l'espressione classica per l'energia totale, in un'equazione ondulatoria meccanica.

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Nell'equazione (2.14) il secondo termine energetico è l'energia potenziale dell'elettrone. È l'energia potenziale elettrostatica ed è negativa a causa dell'attrazione tra l'elettrone e il nucleo di idrogeno.  $e$  è la carica fondamentale ed  $\epsilon_0$  è la permittività dello spazio libero.  $Z$  è il numero di protoni nel nucleo. Questo è utile perché ioni come He e  $\text{Li}^{2+}$  sono 'simili all'idrogeno' in quanto hanno un solo elettrone.

Come spiegato nella Sezione 2.1 è più conveniente esprimere la funzione d'onda in coordinate polari sferiche. L'operatore hamiltoniano dovrà quindi essere trasformato in modo che agisca su coordinate polari sferiche. Ciò si ottiene per le funzioni che utilizzano le equazioni (2.2) ma è più complicato per gli operatori differenziali richiesti per l'operatore quantità di moto. La teoria delle derivate parziali è richiesta e usiamo il seguente ben noto risultato per la differenziazione:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial r} \times \frac{\partial r}{\partial x} \right) + \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \times \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} \times \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$$

La trasformazione è più complicata per la derivata seconda. La derivata seconda rispetto a  $x$  è mostrata di seguito solo in termini di coordinata polare sferica  $r$ :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial r} \times \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} \right) + \frac{\partial r}{\partial x} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \times \frac{\partial r}{\partial x} \right) + \dots \text{termini simili in } \theta, \phi$$

Le equazioni (2.15) e (2.16) trasformano la derivata seconda rispetto a  $x$  in operatori polari sferici. Insieme ad espressioni simili per  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2}$  e  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$  si può trovare la derivata seconda richiesta rispetto a tutto lo spazio. Il simbolo  $\nabla$ , pronunciato 'del' o 'nabla', è usato per denotare la differenziazione rispetto a tutto lo spazio. La derivata seconda rispetto a tutto lo spazio,  $\nabla^2$ , è nota come Laplaciano:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Espressioni come  $\frac{\partial r}{\partial x}$  sono ottenute dalle equazioni (2.1). Il completamento di questa lunga algebra fornisce il laplaciano in coordinate polari sferiche [9].

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

### Esercizio 15

Calcolare  $\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$  e usare questi risultati per trovare  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ .

### Esercizio 16

Seguendo un metodo simile a quello dell'ultimo esercizio, trova  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2}$  e  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$  e utilizzali per derivare il risultato nell'equazione (2.18).

Mentre in tema di trasformazione tra sistemi di coordinate vale anche la pena notare che quando si integra su tutto lo spazio,  $dx dy dz$ , l'equivalente in coordinate polari sferiche si trova usando il rapporto degli elementi di volume, che è calcolato dal determinante Jacobiano della trasformazione [9]. Il risultato è mostrato di seguito:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, y, z) \cdot \Psi(x, y, z) \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(r, \theta, \phi) \cdot \Psi(r, \theta, \phi) \cdot r^2 \sin(\theta) d\theta \cdot d\phi \cdot dr \end{aligned}$$

### Esercizio 17

La matrice Jacobiana trasforma i differenziali parziali  $(\partial r \partial \theta \partial \varphi)$ , incapsulando l'equazione (2.15) in forma matriciale:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \partial r \\ \partial \theta \\ \partial \varphi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \partial x \\ \partial y \\ \partial z \end{bmatrix}$$

Il determinante di una matrice fornisce il fattore di scala coinvolto nella trasformazione. Utilizzare queste informazioni per derivare il risultato nell'equazione (2.19).

Un punto significativo sull'operatore Laplaciano, che fa parte dell'operatore quantità di moto (e quindi dell'operatore energia cinetica) è che i due termini finali nell'equazione (2.18), cioè le funzioni di  $\theta$  e  $\varphi$ , sono uguali all'operatore  $-\hat{l}^2$  in coordinate polari sferiche, che fornisce la grandezza quadrata del momento angolare orbitale dell'elettrone (vedi Sezione 2.3). Quando questo opera sulla funzione d'onda, il numero quantico per la grandezza del momento angolare orbitale,  $l$ , viene prodotto come parte dell'autovalore. Di conseguenza, le funzioni d'onda radiali dipenderanno da  $l$  così come da qualsiasi altro numero quantico che derivi da una condizione al contorno. Le funzioni d'onda radiali sono, tuttavia, indipendenti dal numero quantico  $m$ .

### Esercizio 18

Usare la relazione  $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$  per trovare  $\hat{l}^2$  in coordinate polari sferiche.

Le funzioni armoniche sferiche, o prodotti opportunamente normalizzati delle associate funzioni di Legendre e degli esponenziali complessi  $e^{im\varphi}$ , sono autofunzioni dell'operatore  $\hat{l}^2$ , con autovalori  $\hbar^2 l(l+1)$ . Per una dimostrazione, si veda il riferimento [9].

$$\hat{l}^2(P_l^m e^{im\varphi}) \hbar^2 l(l+1) (P_l^m e^{im\varphi})$$

### Esercizio 19

Mostra che l'equazione (2.21) fornisce l'autovalore atteso quando  $\hat{l}^2$  agisce su  $\sin(\theta)^2 \cos(2\varphi)$ , la funzione angolare  $d_{x^2-y^2}$ .

È un processo lungo e difficile trovare le soluzioni dell'autofunzione radiale all'equazione di Schrödinger sottostante per l'elettrone dell'idrogeno. I lettori interessati dovrebbero consultare uno dei testi avanzati nella bibliografia [9, 10, 25].

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} - \left( \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin(\theta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{Ze^2 K}{r} \right\} = E\Psi$$

dove  $\hbar$  è  $h/2\pi$ .  $\mu$  è la massa ridotta dell'elettrone, che tiene conto del fatto che l'elettrone e il nucleo ruotano entrambi attorno a un centro di massa comune (piuttosto che il nucleo è al centro della rotazione dell'elettrone).

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$$

dove  $m_e$  è la massa dell'elettrone e  $m_N$  è la massa del nucleo.  $\mu$  fornisce solo una leggera correzione alla massa dell'elettrone poiché la sua massa è così piccola rispetto alla massa del nucleo.  $K$  è una scorciatoia per le costanti nell'espressione di Coulomb:

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Il segno meno davanti all'operatore dell'energia cinetica nell'equazione (2.22) è il risultato dell'applicazione dell'operatore del momento due volte, che tiene conto anche della derivata seconda. Poiché l'operatore quantità di moto contiene l'immaginario  $i$ , applicandolo due volte si ottiene  $i^2 = -1$ .

Seguendo la precedente discussione dell'operatore laplaciano è evidente che, considerando il secondo e il terzo termine nell'equazione (2.22) come uno, possiamo descrivere i tre termini sul lato sinistro dell'equazione come gli operatori per l'energia cinetica lineare, energia cinetica rotazionale ed energia potenziale, rispettivamente.

Il punto cruciale nell'algebra per trovare le autofunzioni radiali è impostare la condizione al contorno secondo cui la funzione radiale dovrebbe decadere a zero quando  $r$  si avvicina all'infinito. Come per gli esempi nella Sezione 2.2, la condizione al contorno porta a un numero quantico, che è il numero quantico principale (shell)  $n$ , che può assumere i valori  $1, 2, 3, \dots$ . L'analisi completa [9] produce quanto segue espressione per  $n$ :

$$n = \frac{Ze^2K}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}}$$

dove  $E$  è l'energia totale dell'elettrone, che è definita negativa (zero al limite di ionizzazione). Si può anche dimostrare che per un dato valore di  $n$ ,  $l$  può assumere valori compresi tra  $0, 1, n - 1$  [9].

Le autofunzioni radiali risultano essere le funzioni di Laguerre associate, che dipendono dai numeri quantici  $n$  e  $l$ , e quindi appartengono a ciascuna subshell. Sono mostrati nella Tabella 2.8 con le loro costanti di normalizzazione,  $N_r$ . Nella Tabella 2.8,  $a_0$  è il raggio di Bohr, circa 52,9 pm ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ), che è la distanza più probabile dell'elettrone dal nucleo nell'idrogeno. Può essere espresso come una serie di costanti (vedi Sezione 2.7):

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2 K}$$

**Tabella 2.8** Le funzioni d'onda radiali per le subshell delle prime tre shell, con le loro costanti di normalizzazione,  $N_r$  [25]. Si noti che  $\rho$  è definito come nell'equazione (2.27), diversamente dalla maggior parte delle fonti (vedi sotto).

Subshell	$N_r$	$\psi(r)$
1s	1	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot 2e^{-\rho r/2}$
2s	$1/(2\sqrt{2})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (2 - \rho r)e^{-\rho r/2}$
2p	$1/(2\sqrt{6})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot \rho r e^{-\rho r/2}$
3s	$1/(9\sqrt{3})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (6 - 6\rho r + \rho^2 r^2)e^{-\rho r/2}$
3p	$1/(9\sqrt{6})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (4 - \rho r)\rho r e^{-\rho r/2}$
3d	$1/(9\sqrt{30})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot \rho^2 r^2 e^{-\rho r/2}$
4s	1/96	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (24 - 36\rho r + 12\rho^2 r^2 - \rho^3 r^3)e^{-\rho r/2}$
4p	$1/(32\sqrt{15})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (20 - 10\rho r + \rho^2 r^2)\rho r e^{-\rho r/2}$
4d	$1/(96\sqrt{5})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (6 - \rho r)\rho^2 r^2 e^{-\rho r/2}$
4f	$1/(96\sqrt{35})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot \rho^3 r^3 e^{-\rho r/2}$
5s	$1/(300\sqrt{5})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (120 - 240\rho r + 120\rho^2 r^2 - 20\rho^3 r^3 + \rho^4 r^4)e^{-\rho r/2}$
5p	$1/(150\sqrt{30})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (120 - 90\rho r + 18\rho^2 r^2 - \rho^3 r^3)\rho r e^{-\rho r/2}$
5d	$1/(150\sqrt{70})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (42 - 14\rho r + \rho^2 r^2)\rho^2 r^2 e^{-\rho r/2}$
5f	$1/(300\sqrt{70})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (8 - \rho r)\rho^3 r^3 e^{-\rho r/2}$
5g	$1/(900\sqrt{70})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot \rho^4 r^4 e^{-\rho r/2}$
6s	$1/(2160\sqrt{6})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (720 - 1800\rho r + 1200\rho^2 r^2 - 300\rho^3 r^3 + 30\rho^4 r^4 - \rho^5 r^5)e^{-\rho r/2}$
6p	$1/(432\sqrt{210})$	$(Z/a_0)^{3/2} \cdot (840 - 840\rho r + 252\rho^2 r^2 - 28\rho^3 r^3 + \rho^4 r^4)\rho r e^{-\rho r/2}$

dove  $m_e$  è la massa dell'elettrone. In un lavoro molto accurato, il raggio di Bohr sarà leggermente modificato per tener conto della massa ridotta dell'elettrone. Dalla definizione di  $K$  nell'equazione (2.24) e dall'espressione dell'energia elettrostatica, le unità di base di  $K$  sono  $[\text{kg m}^3 \text{s}^{-2} \text{C}^{-2}]$ . Dato che le unità di base di  $h$  sono  $[\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}]$ , si può apprezzare che l'equazione (2.26) è dimensionalmente corretta. La costante  $\rho$  che compare nelle funzioni d'onda radiali è un insieme di costanti che ha dimensioni di distanza reciproca:

$$\rho = \frac{2Z}{na_0}$$

Si noti che  $\rho$  è definito qui in modo da non includere la variabile radiale  $r$ , che è diversa da come è definita nella maggior parte dei testi.

Il motivo è di esplicitare  $r$  nelle funzioni d'onda in quanto, essendo funzioni d'onda radiali, sono nominalmente funzioni di  $r$ .

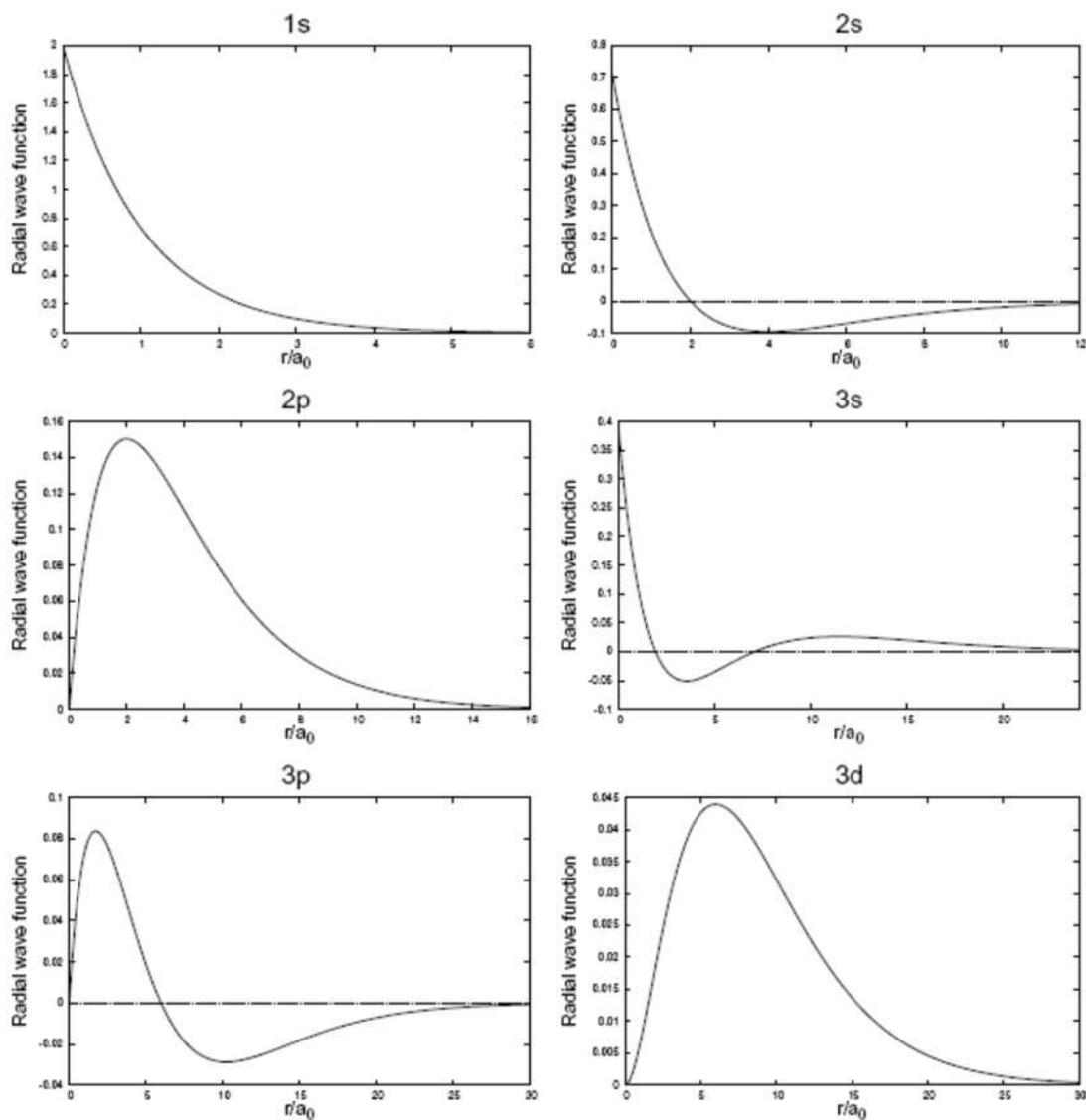
Con dimensioni di distanza reciproca,  $\rho$  garantisce che gli esponenti dei termini che coinvolgono  $r$  prima della funzione esponenziale siano adimensionali. Ciò significa che tutte le funzioni radiali hanno dimensioni di (distanza)<sup>-3/2</sup>. Questo è necessario per essere normalizzati poiché l'integrale su tutto lo spazio del modulo quadrato della funzione d'onda deve essere uguale a 1. Seguendo l'equazione (2.19), quando una funzione di coordinate puramente radiali è integrata su tutto lo spazio, il determinante Jacobiano introduce  $r^2$  così che l'integrale assume la seguente forma:

$$\int_0^\infty \Psi(r)^2 r^2 dr = 1$$

**Esercizio 20** Mostrare che la funzione d'onda radiale  $1s$  nella Tabella 2.8 è correttamente normalizzata.

Il quadrato della funzione d'onda moltiplicato per  $r^2$  dà una funzione di distanza inversa che, integrata su  $r$ , porta a un numero puro, che è quanto richiesto per una probabilità. Le funzioni d'onda radiali normalizzate per i sottogusci dei primi tre gusci sono tracciate nella Figura 2.8.

**Esercizio 21** Mostrare che la funzione d'onda  $1s$  nella tabella 2.8 è una soluzione dell'equazione di Schrödinger (equazione (2.22)) e che l'espressione per la sua energia (equazione (2.33)) è valida.



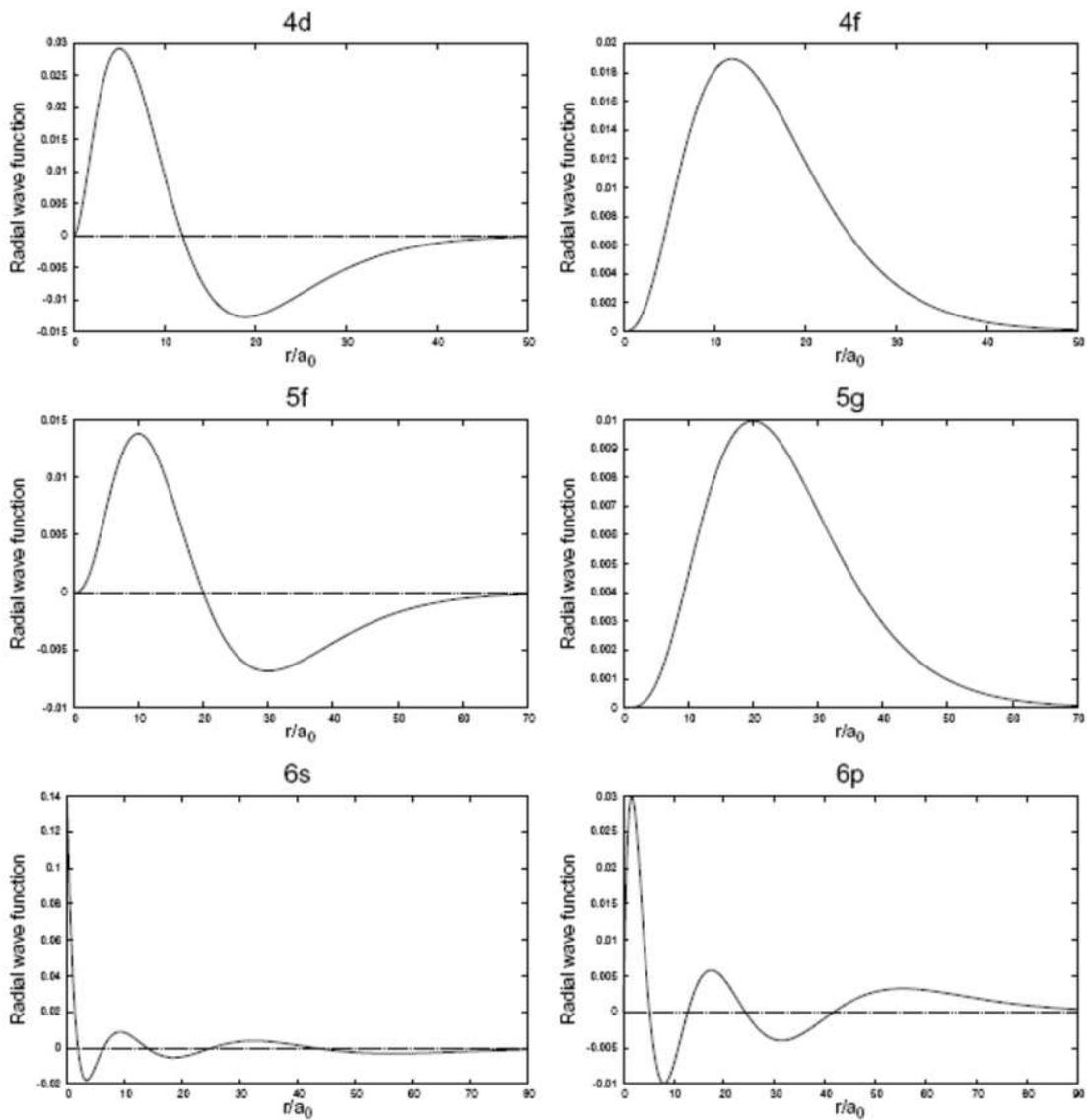
**Figura 2.8.** Funzioni d'onda radiali per gli orbitali dell'atomo H dei primi tre gusci.

**Esercizio 22** Mostra che le funzioni d'onda radiali  $1s$  e  $2s$  nella Tabella 2.8 sono tra loro ortogonali.

Le funzioni d'onda radiali normalizzate per sei subshell superiori del quarto, quinto e sesto shell sono rappresentate nella Figura 2.9. Si noti che questi sono gli orbitali per l'idrogeno ( $Z=1$ ), il che spiega l'estensione radiale molto ampia di questi orbitali superiori.

Un modo comune per visualizzare le funzioni d'onda radiali è la funzione di densità radiale (RDF). L'RDF descrive la probabilità di trovare un elettrone a una distanza  $r$  dal nucleo, cioè nel guscio  $4\pi r^2 dr$ . Seguendo l'equazione (2.28) l'RDF è definito come  $4\pi \cdot \Psi(r)^2 dr$ , che integra su tutto  $r$

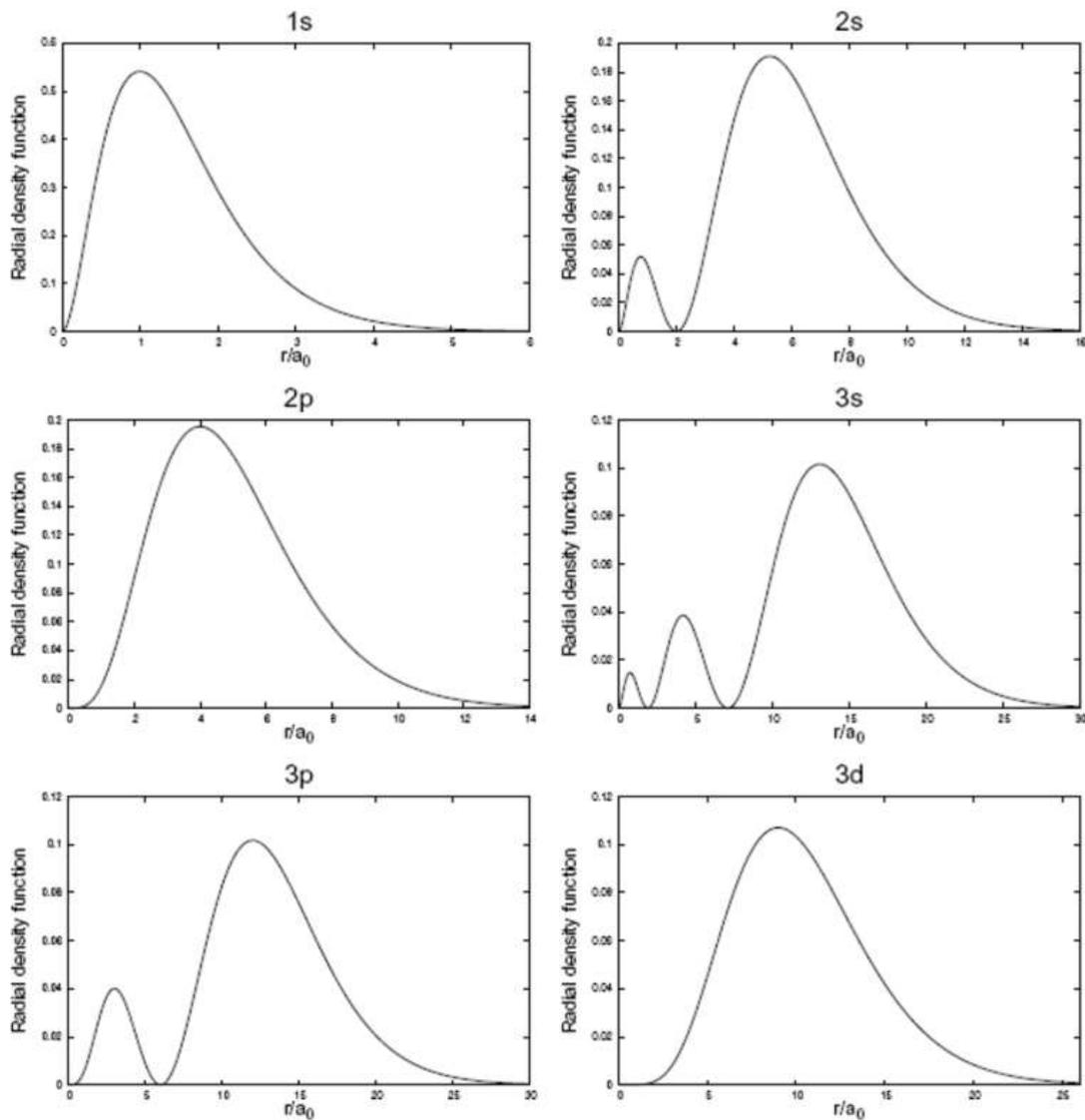
per dare 1. Le funzioni di densità radiale per i sottogusci dei primi tre gusci sono tracciate nella figura 2.10.



**Figura 2.9.** Funzioni d'onda radiali per sei orbitali di atomi di H dal quarto, quinto e sesto guscio.

### Esercizio 23

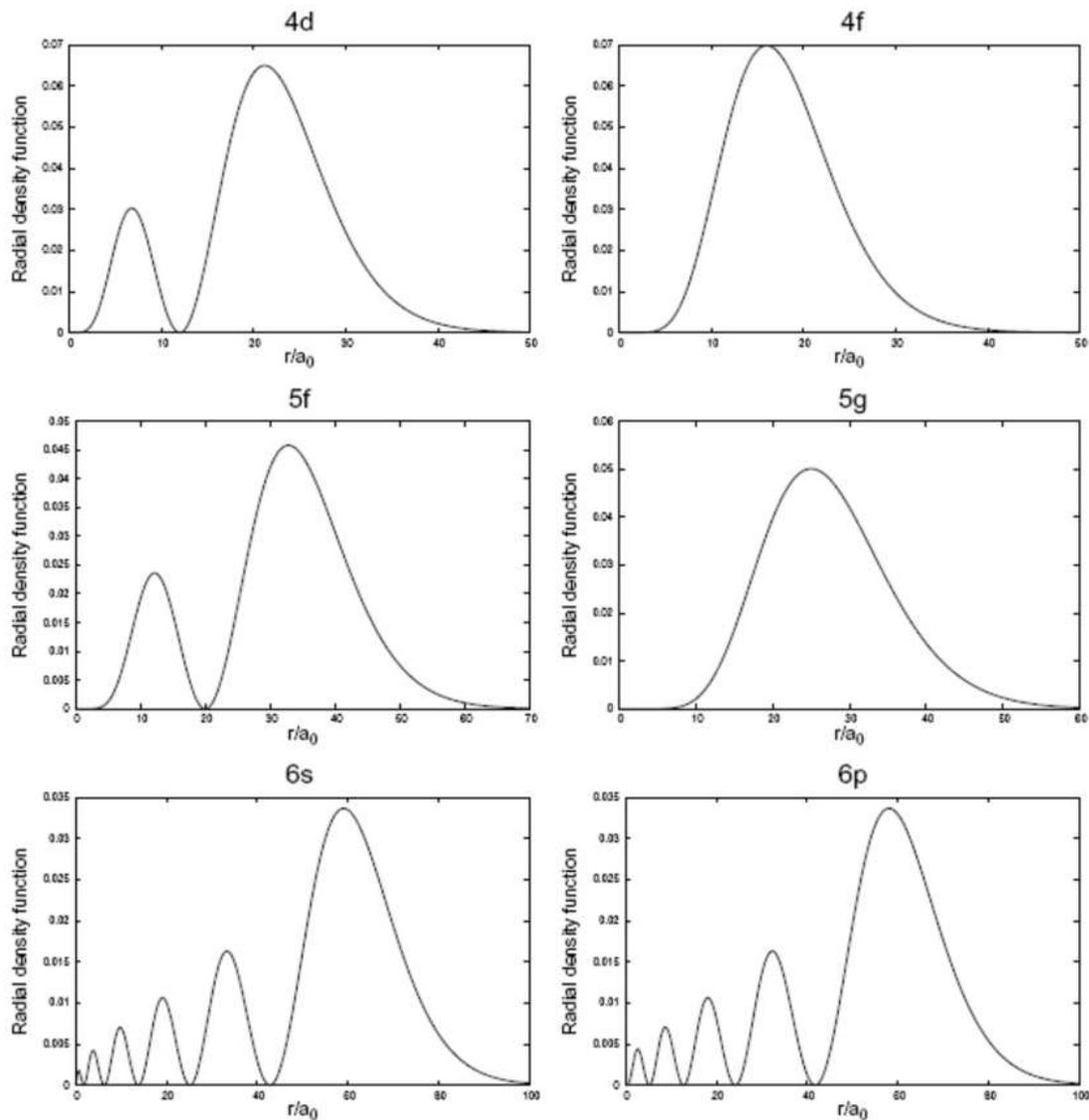
Mostrare che il raggio di Bohr è la distanza più probabile di un elettrone 1s dal suo nucleo.



**Figura 2.10.** Funzioni di densità radiale per subshell di atomi di H dei primi tre gusci.

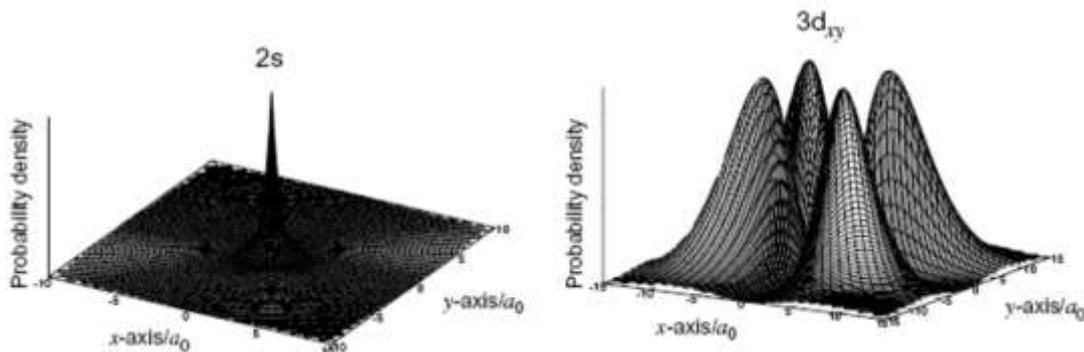
Le funzioni di densità radiale idrogenica per i sei sottogusci superiori del quarto, quinto e sesto guscio nella Figura 2.9 sono tracciate nella Figura 2.11. L'ispezione delle Figure da 2.8 a 2.11 mostra che il numero di nodi mostrati dalla funzione di densità radiale, escluso  $r = 0$  e  $\infty$ , è dato da  $n - l - 1$ . Questi nodi radiali sono distinti dai nodi angolari discussi nella Sezione 2.4.

I nodi radiali e angolari sono entrambi visibili nella mappa della densità di probabilità del piano  $xy$  per gli orbitali  $2s$  e  $3d_{xy}$  in Figura 2.12. Essendo una densità di probabilità, tutti i punti sono non negativi. L'orbitale  $2s$  ha solo un nodo radiale nella parte inferiore della punta. L'orbitale  $3d_{xy}$  non ha un nodo radiale ma due piani nodali angolari (piani  $xz$  e  $yz$ ).

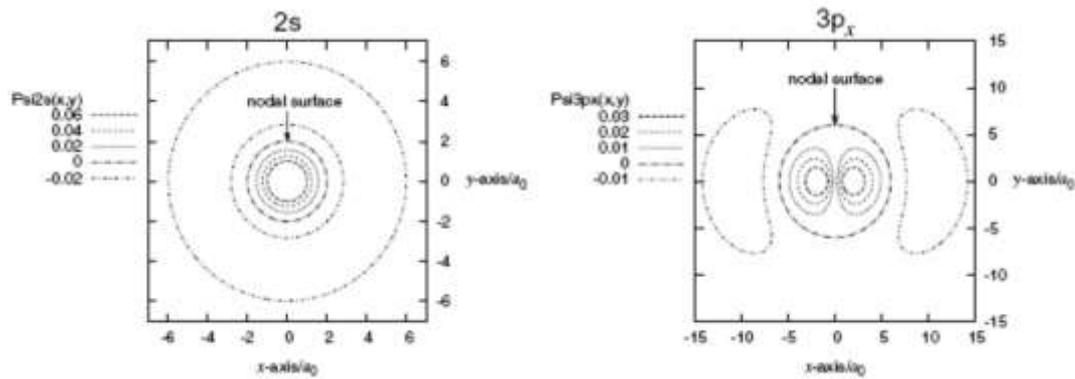


**Figura 2.11.** La densità radiale idrogena funziona per sei subshell superiori dal quarto, quinto e sesto guscio.

La Figura 2.13 fornisce le mappe di contorno nel piano  $xy$  delle ampiezze della funzione d'onda per un orbitale  $2s$  e  $3p_x$ . I valori negativi sono tracciati con linee tratteggiate. La mappa di contorno  $2s$  rivela un nodo radiale a  $r = 2$  raggi di Bohr; per  $3p_x$  rivela sia un nodo angolare che uno radiale. Il piano nodale angolare è il piano  $yz$ , e il nodo radiale è a circa  $r = 5$  raggi di Bohr.



**Figura 2.12.** Densità di probabilità per gli orbitali dell'atomo di H  $2s$  e  $3p_x$  nel piano  $xy$ .



**Figura 2.13.** Mappe di contorno dell'ampiezza della funzione d'onda per gli orbitali dell'atomo H  $2s$  e  $3p_x$  nel piano  $xy$ .

**Esercizio 24** Usare la funzione d'onda radiale dell'orbitale  $2s$  in Tabella 2.8 per dimostrare che l'orbitale  $2s$  ha un nodo radiale in  $r = 2a_0$ .

## 2.7 Il raggio di Bohr

Un fatto notevole circa l'espressione per il raggio di Bohr nell'equazione (2.26) è che può essere derivato in un semplice modo semiclassico. Se immaginiamo un elettrone in orbita attorno a un protone in modo tale che la forza di attrazione elettrostatica sia uguale alla forza centripeta, allora:

$$\frac{E^2 K}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

quantizziamo il momento angolare, usando un numero quantico,  $n$  e  $\hbar$ . Ciò è giustificato considerando il moto dell'elettrone attorno al nucleo sotto forma di un'onda in cui un numero intero di lunghezze d'onda costituisce un giro. Questo numero intero diventa il numero quantico  $n$ :

$$m_e v r = n \hbar$$

Uguagliando le equazioni (2.29) e (2.30), eliminando  $v$  ponendo  $n=1$ , arriviamo all'equazione (2.26). Ciò solleva la questione del perché la soluzione per  $r$  sia la distanza più probabile piuttosto che la distanza media. La risposta è giustificata da Louis de Broglie nella sua discussione sulla minima azione (l'azione ha le unità di "quantità di moto  $\times$  distanza", come  $\hbar$ ) nella parte 5 del primo capitolo del suo libro classico [10].

Immagine 446

L'ispezione della Figura 2.1 e 2.11 mostra che il subshell con il valore più alto di  $l$  in un guscio ha una funzione di densità radiale con un solo massimo. Sono quindi queste funzioni che sono più facili da usare per generalizzare la più probabile distanza elettrone-nucleo in funzione del numero della shell. Queste funzioni di densità radiale con massimo  $l$  possono essere così generalizzate:

$$RDF_{l_{max}}(n) = N^2 \left( \frac{2z}{na_0} \right)^{2(n-1)} r^{2n} \cdot \exp\left(-\frac{2z}{na_0}\right)$$

come dove  $N$  è la costante di normalizzazione davanti alla funzione d'onda. Poiché queste funzioni hanno un solo massimo, si trova la distanza elettrone-nucleo più probabile differenziando la funzione di densità radiale rispetto a  $r$ , ponendola a zero e risolvendo rispetto a  $r$ . Ciò fornisce la distanza più probabile,  $r_{mp}$ , come:

$$r_{mp}(n) = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

Ciò è, ovviamente, coerente con la definizione del raggio di Bohr come la distanza più probabile dell'elettrone di idrogeno dal nucleo nel suo stato fondamentale. Per questi orbitali a massimo  $l$  la

distanza più probabile dell'elettrone di idrogeno dal nucleo aumenta quindi rapidamente con  $n$ , che può sorprendere, data la conoscenza che per  $n$  alto l'energia dell'elettrone nell'idrogeno converge a un limite.

L'esame delle Figure 2.10 e 2.11 mostra che la distanza più probabile dell'elettrone idrogeno dal nucleo negli orbitali  $2p$ ,  $3d$ ,  $4f$  e  $5g$  in unità di  $a_0$  è rispettivamente 4, 9, 16 e 25. È interessante notare che l'espressione di distanza più probabile è l'inverso del valore atteso per  $1/r$ . Anche questo è in accordo con l'argomento della minima azione di de Broglie.

**Esercizio 25** Differenziare l'equazione (2.31) rispetto a  $r$  e mostrare che l'equazione (2.32) è corretta.

## 2.8 Energie orbitali nell'atomo di idrogeno

Il riarrangiamento dell'espressione per  $n$  (equazione (2.25)) fornisce l'energia dell'elettrone come funzione del numero quantico  $n$ , che è tipicamente semplificato sostituendo nell'espressione per il raggio di Bohr,  $a_0$  (equazione (2.26)):

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4 K^2}{2\hbar^2 n^2} - \frac{Z^2 e^4 K}{2n^2 a_0}$$

L'energia dell'elettrone è definita negativa poiché è intrappolata nel pozzo di potenziale attrattivo dell'attrazione nucleare. Questa equazione può essere semplificata utilizzando la costante di Rydberg per l'idrogeno,  $R_H$ :

$$E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2}$$

dove  $R_H$  assume un valore di 13,6 [eV],  $2,18e - 18$  [J] o 1312 [kJ mol<sup>-1</sup>]. Dopo la quarta cifra significativa differisce dalla più generale costante di Rydberg,  $R_\infty$ , usata in fisica, poiché la costante di Rydberg per l'idrogeno utilizza la massa ridotta dell'elettrone in orbita attorno al protone piuttosto che la sua massa a riposo.

**Esercizio 26** Calcolare l'energia in [kJ mol<sup>-1</sup>] del primo stato eccitato dell'atomo idrogeno al di sopra dello stato fondamentale e l'energia di ionizzazione dell'atomo di idrogeno.

**Esercizio 27** La luce è stata rilevata a 1,21 [nm] da una supernova recente, a per la transizione da  $n = 2$  a  $n = 1$  in un atomo idrogenoide, causata da un elemento più pesante. Scopri quale elemento era la fonte della luce.

Non solo il raggio di Bohr, ma anche l'energia dell'elettrone dell'idrogeno può essere determinata in modo semiclassico. La somma delle energie potenziali cinetiche ed elettrostatiche classiche dal moto circolare di una particella caricata negativamente attorno a una particella caricata positivamente molto più pesante è

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2K}{r}$$

Eliminando  $r$  dalle equazioni (2.29) e (2.30) si ottiene la seguente espressione per  $v$ :

$$v = \frac{Ze^2K}{n\hbar}$$

Allo stesso modo  $v$  può essere eliminato dalle equazioni (2.29) e (2.30) per dare la seguente espressione per  $r$ , che può essere semplificata sostituendo nell'espressione il raggio di Bohr (equazione (2.26)):

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{Ze^2 K m_e} = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

Sostituendo le equazioni (2.36) e (2.37) in (2.35) si ottiene la seguente espressione per l'energia di un elettrone di idrogeno in funzione del numero quantico  $n$ :

$$E(n) = \frac{Ze^2K}{2n^2a_0} - \frac{Ze^2K}{n^2a_0} = -\frac{Ze^2K}{2n^2a_0}$$

Questa espressione chiarisce che l'energia potenziale (il secondo termine) assume un valore di  $-2 \times$  l'energia cinetica (rendendo l'energia totale uguale a meno l'energia cinetica), secondo il teorema del viriale (equazione (2.41)).

È interessante notare che l'energia totale dell'elettrone in un atomo con un solo elettrone dipende solo dal numero quantico  $n$ , non dal numero quantico  $l$  del subshell. Vale a dire che tutti gli orbitali e i subshell all'interno di un dato guscio principale nell'idrogeno atomo sono degeneri, cioè della stessa energia.

Ciò solleva una domanda. Il rapporto tra energia cinetica e potenziale è lo stesso per gli elettroni nello stesso guscio ma sottostrato diverso? Gli elettroni con un valore  $l$  maggiore hanno un momento angolare maggiore (poiché  $l$  è il numero quantico per l'entità del momento angolare orbitale) quindi devono possedere una maggiore energia cinetica rotazionale.

Possiamo trovare il valore medio delle quantità osservabili che sono intrinsecamente probabilistiche elaborando i nostri valori di aspettativa. In generale il valore atteso,  $\langle \lambda \rangle$ , di una quantità osservabile,  $\lambda$ , con l'operatore quantistico  $\hat{O}$  è dato da:

$$\langle \lambda \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$$

L'operatore energia potenziale è  $1/r$  moltiplicato per una costante,  $e^2/4\pi\epsilon_0$  oppure  $-e^2K$ . Un risultato molto utile è il valore atteso per l'operatore  $1/r$  quando applicato alle funzioni di Laguerre associate, cioè  $\Psi(r)$  [10]:

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \langle \Psi(r) | \frac{1}{r} | \Psi(r) \rangle$$

**Esercizio 28** Mostra che l'equazione (2.40) è vera per la funzione radiale  $1s$ .

**Esercizio 29** Mostra che l'equazione (2.40) è coerente con l'equazione (2.33) per l'energia totale dell'elettrone dell'idrogeno.

Il significato di questo risultato è che l'energia potenziale di un elettrone in un atomo di un elettrone dipende solo dal numero quantico di shell  $n$ , non dal momento angolare (subshell) numero quantico  $l$ . Un risultato molto generale noto come teorema del viriale, che si applica ai sistemi classici e quantistici, impone che l'energia cinetica,  $T$ , e l'energia potenziale,  $V$ , per il sistema di forze conservative, cioè uno in cui l'energia non viene scambiata con l'ambiente, sono correlati<sup>4</sup>. (4) Nel caso di attrazione elettrostatica, la relazione è:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \langle V \rangle$$

la conoscenza dell'energia potenziale del sistema porta quindi direttamente all'energia cinetica e quindi all'energia totale, che deve essere pari a  $\langle V \rangle/2$ . Prendendo il valore atteso per l'operatore  $1/r$  nell'equazione (2.40), dividendolo per 2 e moltiplicandolo per la costante  $-e^2K$  si ottiene l'energia totale dell'elettrone data nell'equazione (2.33).

Un altro risultato utile è il valore atteso  $\langle r \rangle$  per l'elettrone dell'idrogeno. Il suo valore per le funzioni di Laguerre associate è [10]:

$$\langle r \rangle = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right\}$$

<sup>4</sup> Il teorema viriale si applica alle forze gravitazionali così come a quelle elettrostatiche, quindi vale anche per le stelle e i sistemi planetari così come per gli atomi.

che mostra che  $\langle r \rangle$  diminuisce all'aumentare di  $l$ . Ciò è evidente dall'esame delle funzioni di densità radiale nelle Figure 2.10 e 2.11. Mentre gli orbitali  $s$  hanno il massimo  $\langle r \rangle$  in un dato guscio, si può apprezzare come  $1/r$  sia uguale ad altri sottogusci poiché c'è una maggiore densità di probabilità per elettroni  $s$  vicino al nucleo a causa del maggior numero di nodi radiali.

È possibile trovare più facilmente un'espressione per la variazione di  $\langle r \rangle$  in funzione di  $n$  quando si considera l'orbitale  $s$  in ciascun guscio, poiché il termine finale nell'equazione (2.42) scomparirà. Questo dà  $\langle r_s \rangle \langle n \rangle$  come:

$$\langle r_s \rangle \langle n \rangle = \frac{3n^2 a_0}{2Z}$$

che, curiosamente, è 1,5 volte l'espressione per  $r_{mp}(n)$  nell'equazione (2.32).

Quindi, se l'energia potenziale dell'elettrone dell'idrogeno è indipendente dal numero quantico, lo stesso deve valere per l'energia cinetica. Poiché il momento angolare dell'elettrone dell'idrogeno dipende da  $l$ , allora gli elettroni con maggiore  $l$  devono avere una maggiore energia cinetica di rotazione. Pertanto devono avere un'energia cinetica lineare inferiore in modo che la loro energia cinetica totale sia costante.

**Esercizio 30** Usare l'equazione (2.22) per mostrare che i tre orbitali  $2p$  in un atomo di idrogeno isolato hanno tutti la stessa energia.

**Esercizio 31** Usare le equazioni (2.22) e (2.40) per mostrare che un elettrone che occupa un orbitale  $2s$  nell'idrogeno ha la stessa energia di un elettrone in un orbitale  $2p$ .

Nell'equazione (2.18) gli ultimi due termini nell'operatore che coinvolgono le derivate rispetto agli angoli fanno parte dell'operatore dell'energia cinetica rotazionale, mentre il termine che coinvolge le derivate rispetto a  $r$  fa parte dell'operatore dell'energia cinetica lineare. Il valore di  $l$  corrisponde alla potenza a cui viene elevata la funzione trigonometrica di  $\theta$  nella funzione d'onda. La derivata seconda di  $l$  si riferisce alla curvatura della funzione trigonometrica di  $\theta$ , che aumenta all'aumentare di  $l$ . gli orbitali  $s$  non hanno una funzione trigonometrica di  $\theta$  come  $l = 0$ , ma hanno più nodi radiali ( $n - l - 1$ ) rispetto agli orbitali con valori più alti di  $l$ . Più nodi significano una maggiore curvatura della funzione d'onda radiale e la derivata seconda di  $r$  si riferisce alla curvatura della funzione radiale, il che spiega perché gli orbitali  $s$  hanno un'energia cinetica lineare maggiore rispetto ad altri orbitali in un dato guscio.

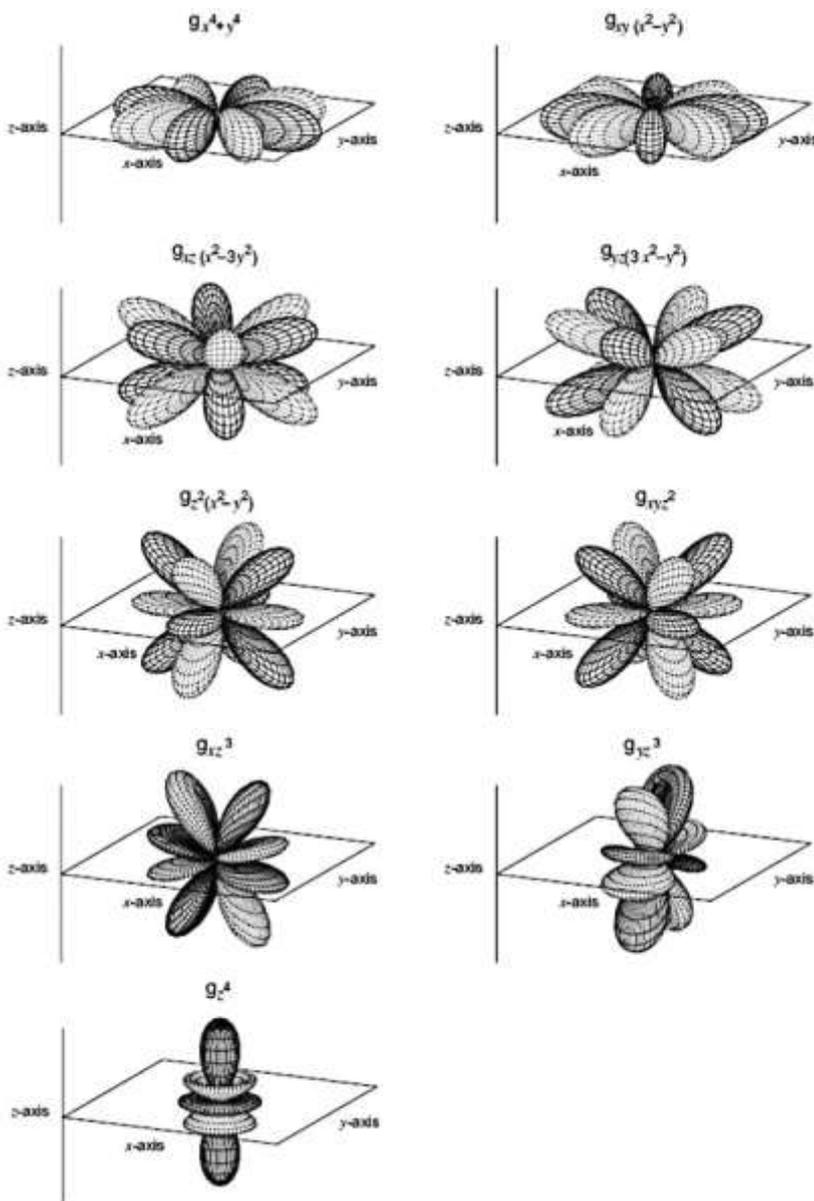
## 2.9 Orbitali g

I chimici hanno familiarità con gli orbitali  $s, p, d, f$ , che sono occupati nella configurazione dello stato fondamentale degli elementi più pesanti nella tavola periodica. Non c'è, tuttavia, alcun limite al valore che può essere assunto, in linea di principio, da  $l$  (i subshell superiori possono essere rilevati spettroscopicamente negli stati eccitati).

C'è stata una recente affermazione per la scoperta di un elemento con un numero atomico di circa 122 [5]. Il principio aufbau (vedi Sezione 3.2) predirebbe l'occupazione dello stato fondamentale di una subshell  $l = 4$  per un tale elemento, detto etichetta  $g$ . Questa assegnazione orbitale  $g$  è coerente con i recenti calcoli relativistici [6]. Per questo motivo, considereremo ora gli orbitali  $g$ .

Tuttavia, in ogni atomo abbastanza pesante da avere un subshell  $g$  occupato nella sua configurazione di stato fondamentale ci saranno effetti relativistici significativi come l'accoppiamento spin-orbita (vedi Sezione 4.5). In queste condizioni sarebbe effettivamente più realistico considerare gli orbitali dipendenti dallo spin. Tuttavia, gli orbitali  $g$  presentati in questo capitolo sono rilevanti per gli stati eccitati dell'idrogeno (o gli stati eccitati di Rydberg degli atomi leggeri).

Le funzioni d'onda angolari orbitali  $g$  sono rappresentate in figura 2.14. Dove l'ampiezza è negativa, l'orbitale è rappresentato con linee tratteggiate. Lo stesso approccio per gli orbitali  $s, p, d, f$  è esteso agli orbitali  $g$ . Sono richieste funzioni di Legendre associate con  $l = 4$ , che sono riportate nella Tabella 2.9. Sono combinati con combinazioni reali di  $e^{im\varphi}$ , riportate nella Tabella 2.10.



Le forme cartesiane delle funzioni d'onda sono date in Tabella 2.11. Si trovano applicando le formule ad angoli multipli delle equazioni (2.44), insieme alle identità precedenti, e sostituendo nelle relazioni cartesiane delle equazioni (2.2):

$$\cos(4\varphi) = \cos(\varphi)^4 + \sin(\varphi)^4 - 6 \cos(\varphi)^2 \sin(\varphi)^2$$

$$\cos(4\varphi) = \cos(\varphi)^3 \sin(\varphi) + \cos(\varphi) \sin(\varphi)^3$$

Un insieme cubico di funzioni d'onda  $g$  può essere creato usando metodi simili a quelli impiegati per gli orbitali  $f$  (vedi Sezione 2.5). La Tabella 2.12 fornisce la combinazione lineare di armoniche sferiche (complesse) (definite nell'equazione (2.13)) che danno funzioni d'onda cubiche e le etichette di simmetria che descrivono come si trasformano in operazioni di simmetria ottaedrica. Cinque di queste nove combinazioni lineari sono reali perché implicano  $m = 0$  o combinazioni lineari di  $|m\rangle$  e  $|-m\rangle$ . Le restanti quattro combinazioni lineari implicano  $m$  diversi e quindi sono complesse. Le combinazioni lineari di queste quattro funzioni d'onda che producono funzioni angolari reali sono riportate nella Tabella 2.13.

**Figura 2.14.** Le funzioni d'onda angolari per gli orbitali  $g$  atomici. Le linee tratteggiate indicano la fase negativa.

**Tabella 2.9** Le funzioni di Legendre associate  $P_4^m$ , con le loro costanti di normalizzazione,  $N_\theta$ , rilevanti per g orbitali [25].

g orbital	Normalisation	Full Cartesian function
$g_{z^4}$	$3/(16\sqrt{\pi})$	$(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)/r^4$
$g_{xz^3}$	$3\sqrt{10}/(8\sqrt{\pi})$	$xz(7z^2 - 3r^2)/r^4$
$g_{yz^3}$	$3\sqrt{10}/(8\sqrt{\pi})$	$yz(7z^2 - 3r^2)/r^4$
$g_{z^2(x^2-y^2)}$	$3\sqrt{5}/(8\sqrt{\pi})$	$(x^2 - y^2)(7z^2 - r^2)/r^4$
$g_{xyz^2}$	$3\sqrt{5}/(4\sqrt{\pi})$	$xy(7z^2 - r^2)/r^4$
$g_{x^3z}$	$3\sqrt{70}/(8\sqrt{\pi})$	$xz(x^2 - 3y^2)/r^4$
$g_{y^3z}$	$3\sqrt{70}/(8\sqrt{\pi})$	$yz(3x^2 - y^2)/r^4$
$g_{x^4+y^4}$	$3\sqrt{35}/(16\sqrt{\pi})$	$(x^4 + y^4 - 6x^2y^2)/r^4$
$g_{xy(x^2-y^2)}$	$3\sqrt{35}/(4\sqrt{\pi})$	$xy(x^2 - y^2)/r^4$

**Tabella 2.10** Le funzioni d'onda angolari orbitali in forma reale per gli orbitali  $g$  con le loro costanti di normalizzazione,  $N_\varphi$ , e le combinazioni lineari delle funzioni  $e^{im\varphi}$  richieste [25]. Per la forma delle funzioni  $P_4^m(\theta)$  si veda la Tabella 2.9.

$P_4^m$	$N_\theta$	$P_4^m(\theta)$
$P_4^0$	$9\sqrt{2}/16$	$((35/3)\cos^4\theta - 10\cos^2\theta + 1)$
$P_4^{\pm 1}$	$9\sqrt{10}/8$	$\sin\theta((7/3)\cos^3\theta - \cos\theta)$
$P_4^{\pm 2}$	$3\sqrt{5}/8$	$\sin^2\theta(7\cos^2\theta - 1)$
$P_4^{\pm 3}$	$3\sqrt{70}/8$	$\sin^3\theta\cos\theta$
$P_4^{\pm 4}$	$3\sqrt{35}/16$	$\sin^4\theta$

Gli orbitali sferici e cubici sono raccolti nella Tabella 2.14. Tre orbitali sono comuni a entrambe le simmetrie; questi sono indicati con un segno di uguale. Le etichette sferiche denotano le  $m$  etichette utilizzate nelle combinazioni lineari:  $\pm m$  indica la combinazione lineare  $|m\rangle + |-m\rangle$  e  $\pm m$  indica la combinazione lineare  $|m\rangle - |-m\rangle$ . L'etichetta ottaedrica classifica gli orbitali in base a come vengono trasformati dalle operazioni di simmetria ottaedrica (rotazioni a due, tre e quattro volte, ecc.).

**Tabella 2.11** Le funzioni angolari orbitali per gli orbitali  $g$  nella loro forma cartesiana completa con costanti di normalizzazione. Vedere il testo per una spiegazione della conversione.

g orbital	$N_\theta$	$P_4^m(\theta)$	Linear comb.	$N_\varphi$	$\psi(\varphi)$
$g_{z^4}$	$9\sqrt{2}/16$	$P_4^0(\theta)$	$ 0\rangle$	$1/\sqrt{2\pi}$	1
$g_{xz^3}$	$9\sqrt{10}/8$	$P_4^1(\theta)$	$ 1\rangle +  -1\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos\varphi$
$g_{yz^3}$	$9\sqrt{10}/8$	$P_4^1(\theta)$	$ 1\rangle -  -1\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin\varphi$
$g_{z^2(x^2-y^2)}$	$3\sqrt{5}/8$	$P_4^2(\theta)$	$ 2\rangle +  -2\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos 2\varphi$
$g_{xyz^2}$	$3\sqrt{5}/8$	$P_4^2(\theta)$	$ 2\rangle -  -2\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin 2\varphi$
$g_{x^3z}$	$3\sqrt{70}/8$	$P_4^3(\theta)$	$ 3\rangle +  -3\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos 3\varphi$
$g_{y^3z}$	$3\sqrt{70}/8$	$P_4^3(\theta)$	$ 3\rangle -  -3\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin 3\varphi$
$g_{x^4+y^4}$	$3\sqrt{35}/16$	$P_4^4(\theta)$	$ 4\rangle +  -4\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\cos 4\varphi$
$g_{xy(x^2-y^2)}$	$3\sqrt{35}/16$	$P_4^4(\theta)$	$ 4\rangle -  -4\rangle$	$1/\sqrt{\pi}$	$\sin 4\varphi$

**Tabella 2.12** Le funzioni d'onda angolari orbitali per gli orbitali  $g$  in simmetria cubica in termini di funzioni armoniche sferiche [28].

$\psi(\text{cubic})$	$\psi(Y_4^m(\theta, \varphi))$
$ g A_1 a_1\rangle$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}}Y_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}}Y_4^4 + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}}Y_4^{-4}$
$ g E \theta\rangle$	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}Y_4^0 + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}}Y_4^4 + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}}Y_4^{-4}$
$ g E \epsilon\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}Y_4^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}Y_4^{-2}$
$ g T_1 1\rangle$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}Y_4^{-3} - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}Y_4^1$
$ g T_1 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}Y_4^4 - \frac{1}{\sqrt{2}}Y_4^{-4}$
$ g T_1 -1\rangle$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}Y_4^3 + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}Y_4^{-1}$
$ g T_2 1\rangle$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}Y_4^3 - \frac{1}{2\sqrt{2}}Y_4^{-1}$
$ g T_2 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}Y_4^2 - \frac{1}{\sqrt{2}}Y_4^{-2}$
$ g T_2 -1\rangle$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}Y_4^1 - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}}Y_4^{-3}$

Le funzioni cartesiane con costanti di normalizzazione per gli orbitali  $g$  cubici sono raccolte nella Tabella 2.15. Le funzioni d'onda angolari orbitali cubiche  $g$  sono tracciate con tratteggio. Dove l'ampiezza è negativa, l'orbitale è rappresentato con linee tratteggiate.

**Tabella 2.13** Combinazioni lineari delle funzioni d'onda angolari cubiche nella subshell  $g$  della Tabella 2.12 devono generare funzioni reali, seguendo le fasi adottate da Griffith [28].

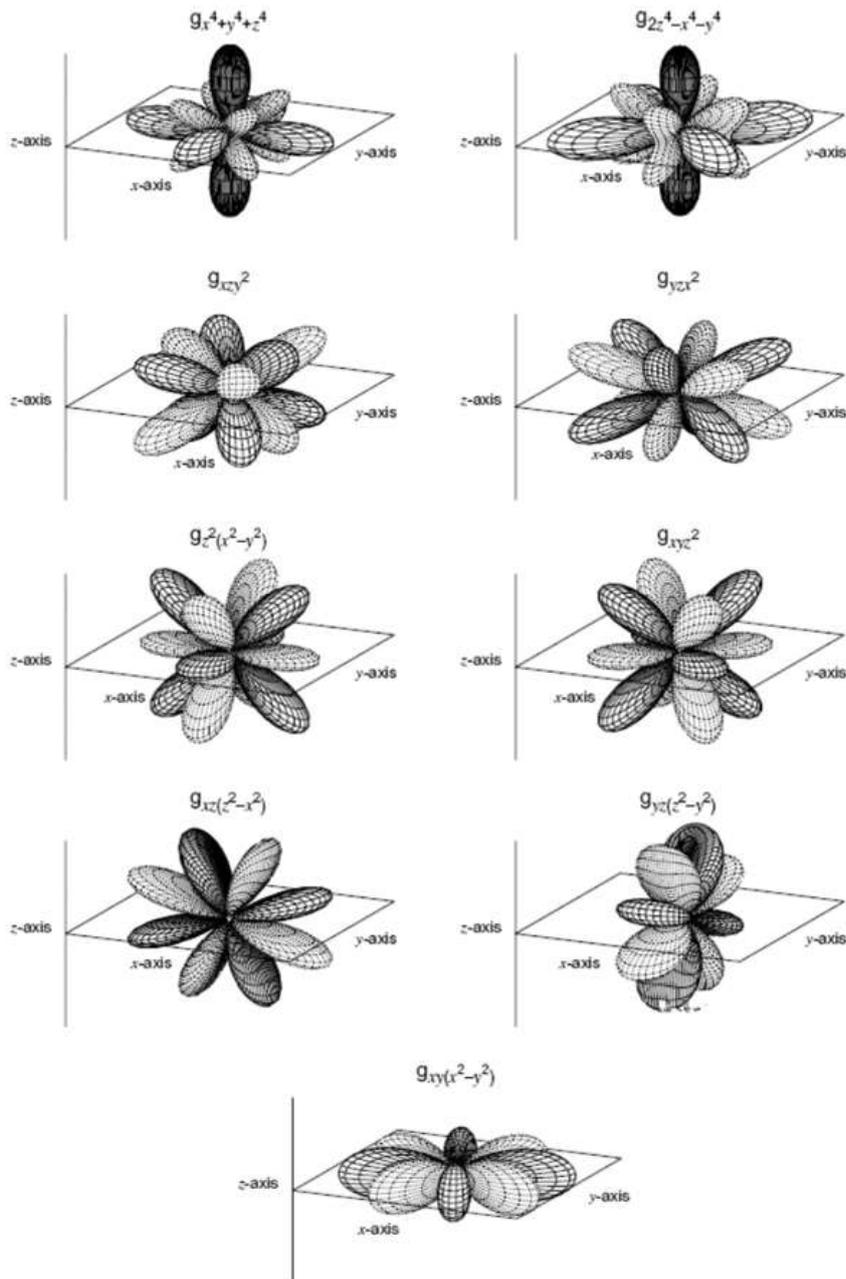
Cubic $g$ orbital	Normalisation	Linear combination
$g_{xz}(z^2-x^2)$	$(1/\sqrt{2})$	$ g T_1 1\rangle +  g T_1 -1\rangle$
$g_{yz}(z^2-y^2)$	$-i(1/\sqrt{2})$	$ g T_1 1\rangle -  g T_1 -1\rangle$
$g_{xy}z^2$	$(1/\sqrt{2})$	$ g T_2 1\rangle +  g T_2 -1\rangle$
$g_{yzx^2}$	$i(1/\sqrt{2})$	$ g T_2 1\rangle -  g T_2 -1\rangle$

**Tabella 2.14** Gli orbitali  $g$  sferici e cubici. Vedere il testo per la spiegazione delle etichette.

Spherical g orbital	Label		Cubic g orbital	Label
$g_z^4$	0		$g_{x^4+y^4+z^4}$	A <sub>1</sub>
$g_{xz^3}$	$\pm 1$		$g_{xz(z^2-x^2)}$	T <sub>1</sub>
$g_{yz^3}$	$\mp 1$		$g_{yz(z^2-y^2)}$	T <sub>1</sub>
$g_{z^2(x^2-y^2)}$	$\pm 2$	=	$g_{z^2(x^2-y^2)}$	E
$g_{xyz^2}$	$\mp 2$	=	$g_{xyz^2}$	T <sub>2</sub>
$g_{xz^3z}$	$\pm 3$		$g_{xzy^2}$	T <sub>2</sub>
$g_{yz^3z}$	$\mp 3$		$g_{yzx^2}$	T <sub>2</sub>
$g_{x^4+y^4}$	$\pm 4$		$g_{2z^4-x^4-y^4}$	E
$g_{xy(x^2-y^2)}$	$\mp 4$	=	$g_{xy(x^2-y^2)}$	T <sub>1</sub>

**Tabella 2.15** Le funzioni angolari orbitali per orbitali  $g$  cubici nella loro forma cartesiana completa con costanti di normalizzazione.

g orbital	Normalisation	Full Cartesian function
$g_{x^4+y^4+z^4}$	$\sqrt{21}/(4\sqrt{\pi})$	$(x^4 + y^4 + z^4 - 3(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2))/r^4$
$g_{2z^4-x^4-y^4}$	$\sqrt{15}/(8\sqrt{\pi})$	$(2z^4 - x^4 - y^4 + 6(2x^2y^2 - x^2z^2 - y^2z^2))/r^4$
$g_{z^2(x^2-y^2)}$	$3\sqrt{5}/(8\sqrt{\pi})$	$(x^2 - y^2)(7z^2 - r^2)/r^4$
$g_{xz(z^2-x^2)}$	$3\sqrt{35}/(4\sqrt{\pi})$	$xz(z^2 - x^2)/r^4$
$g_{yz(z^2-y^2)}$	$3\sqrt{35}/(4\sqrt{\pi})$	$yz(z^2 - y^2)/r^4$
$g_{xy(x^2-y^2)}$	$3\sqrt{35}/(4\sqrt{\pi})$	$xy(x^2 - y^2)/r^4$
$g_{xyz^2}$	$3\sqrt{5}/(4\sqrt{\pi})$	$xy(7z^2 - r^2)/r^4$
$g_{xzy^2}$	$3\sqrt{5}/(4\sqrt{\pi})$	$xz(7y^2 - r^2)/r^4$
$g_{yzx^2}$	$3\sqrt{5}/(4\sqrt{\pi})$	$yz(7x^2 - r^2)/r^4$



**Figura 2.15.** Le funzioni d'onda angolari per gli orbitali atomici  $g$  in simmetria cubica. Le linee tratteggiate indicano la fase negativa.

## 2.10 La velocità dell'elettrone

Se dividiamo l'operatore quantità di moto  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$  per la massa dell'elettrone, allora abbiamo un operatore velocità. Le funzioni d'onda orbitali dell'idrogeno non sono, generalmente, autofunzioni dell'operatore di velocità, quindi gli elettroni non hanno una velocità ben definita. Tuttavia, un valore atteso della velocità dell'elettrone può essere calcolato usando l'equazione (2.39). La derivata prima cambia la parità della funzione d'onda, quindi l'integrale  $\langle \Psi | \hat{p} | \Psi \rangle$  deve essere zero. Ciò non è sorprendente poiché la velocità è un vettore, quindi ci si aspetterebbe che i valori positivi e negativi si annullino.

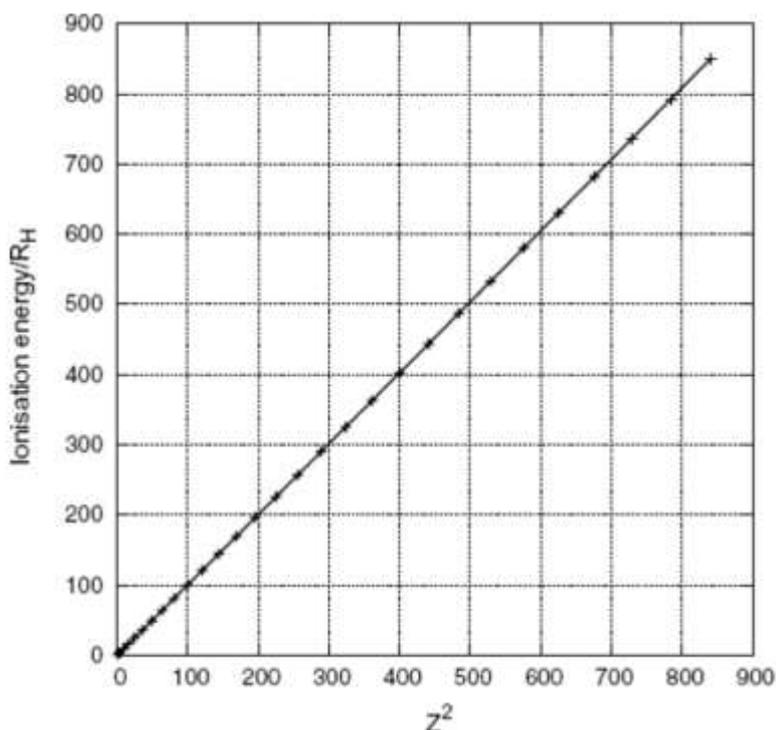
**Esercizio 32** Mostrare che il valore atteso per la velocità di un elettrone  $1s$  è zero.

Un metodo alternativo per trovare l'entità della velocità dell'elettrone è dedurla dall'energia cinetica dell'elettrone,  $T$ , poiché  $\sqrt{2T/\mu}$ , dove  $\mu$  è la massa ridotta dell'elettrone. Essendo uno scalare, l'energia cinetica dovrebbe essere più facile da trovare, specialmente per elettroni  $s$  poiché non c'è energia cinetica rotazionale da calcolare. Inoltre, le funzioni d'onda dell'orbitale dell'idrogeno sono autofunzioni dell'operatore dell'energia cinetica  $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$ .

**Esercizio 33** Usare il teorema del viriale (equazione (2.41)) per mostrare che l'energia cinetica di un elettrone  $1s$  dell'idrogeno si trova usando meno l'espressione nell'equazione (2.33). Dimostrare che questa energia è coerente con l'energia di ionizzazione determinata sperimentalmente per l'idrogeno di  $1312 \text{ [kJ mol}^{-1}]$  [31].

**Esercizio 34** Calcola la velocità di un elettrone di idrogeno in un orbitale  $1s$  usando l'energia di ionizzazione osservata di  $1312 \text{ [kJ mol}^{-1}]$  e il teorema del viriale (equazione (2.41)). Esprimi la velocità come percentuale della velocità della luce.

Gli atomi con un solo elettrone ma più di un protone (cioè ioni), come  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ , ecc., sono noti come idrogenoidi in quanto possono essere compresi usando l'equazione di Schrödinger per l'idrogeno, tranne che con un valore più alto di  $Z$ . Le equazioni (2.33) e (2.41) prevedono insieme che  $v^2$  dovrebbe aumentare in proporzione a  $Z^2$ , quindi la velocità dell'elettrone dovrebbe aumentare linearmente con il numero atomico. Le energie di ionizzazione degli atomi idrogenoidi sono registrate nelle tavole di Moore [31, 41] fino a  $Z = 29$ ,  $\text{Cu}^{28+}$ . Le energie di ionizzazione, misurate in unità dell'energia di Rydberg, sono tracciate rispetto a  $Z^2$  nella Figura 2.16.



**Figura 2.16.** Energie di ionizzazione dell'atomo idrogenico osservate tracciate rispetto a  $Z^2$  (info da [31, 41]).

Si può vedere che c'è poca deviazione dalla linearità.

Equiparando  $1/2 mv^2$  a  $\frac{Z^2 e^2 K}{2n^2 a_0}$  si può calcolare una velocità per l'elettrone per gli atomi di idrogeno. Poiché la velocità dell'elettrone nell'idrogeno è  $0,730\%$  della velocità della luce, il valore per  $Z$  al quale si prevede che la velocità dell'elettrone sia uguale alla velocità della luce è  $Z = 100/0,73 = 137$ . Questo ovviamente è il reciproco della costante di struttura fine,  $\alpha = e^2 K/\hbar c$ , la costante

elettromagnetica adimensionale. Esprimendo l'energia cinetica dell'elettrone  $1s$  di un atomo idrogenoide in termini di  $\alpha$  utilizzando le equazioni (2.26), (2.33) e (2.41) si ottiene quanto segue:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\mu c^2 Z^2 \alpha^2$$

Ne consegue che  $v = cZ\alpha$ . Se un elettrone si muovesse alla velocità  $c$ , allora  $Z$  dovrebbe essere 137, il reciproco della costante di struttura fine.

L'equazione (2.45) di cui sopra è non relativistica, cioè non tiene conto della teoria della relatività ristretta di Einstein. Quando le velocità diventano una proporzione significativa della velocità della luce, la teoria di Einstein richiede che sia necessaria una correzione di massa, applicando il suo termine gamma:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Sostituendo  $v = cZ\alpha$  nell'espressione per  $\gamma$  e moltiplicando la massa ridotta a riposo dell'elettrone,  $\mu_0$ , per  $\gamma$ , si ottiene la seguente espressione relativistica corretta per l'energia cinetica dell'elettrone:

$$E_{kin-rel} = \frac{\frac{1}{2}c^2 Z^2 \alpha^2}{\sqrt{1 - Z^2 \alpha^2}}$$

Per  $Z > 137$ ,  $E_{kin-rel}$  è immaginario. Per questo motivo, Feynman suggerì che la tavola periodica dovesse finire qui, indipendentemente dalla stabilità nucleare (il solito fattore limitante). È stato proposto che l'allentamento dell'ipotesi che il nucleo sia una carica puntiforme aggiri questo vicolo cieco. La questione è stata discussa da Philip Ball [32]. Sebbene l'argomentazione precedente sia basata su un atomo di un elettrone, servirà comunque come approssimazione per gli atomi a molti elettroni poiché gli elettroni al di fuori del subshell di  $1s$  forniscono una schermatura molto ridotta dal nucleo per un elettrone  $1s$  (vedi Sezione 3.3).

Si sottolinea che l'applicazione della correzione relativistica alla massa dell'elettrone non rende questo approccio formalmente relativistico. Per incorporare rigorosamente la relatività ristretta, le equazioni devono essere invarianti di Lorentz, cioè l'equazione di Dirac deve essere risolta, il che va oltre lo scopo di questo libro. Tuttavia, una correzione di massa relativistica fornisce un'approssimazione dell'effetto relativistico all'interno del quadro di Schrödinger. Questo effetto è importante per gli elementi più pesanti, specialmente nel blocco  $d$ , e sarà considerato ulteriormente nella Sezione 3.10.