

ATOMO DI IDROGENO e PRINCIPIO DI PAULI

- Cenni all'equazione di Schrodinger stazionaria per l'atomo di idrogeno;
- Lo spin;
- I numeri quantici di uno stato quantistico e il principio di esclusione di Pauli;
- Cenni agli atomi complessi.

CENNI ALL' EQUAZIONE DI SCHRODINGER STAZIONARIA PER L'ATOMO DI IDROGENO

Consideriamo un elettrone in un campo coulombiano generato da un nucleo avente Z protoni.

Il potenziale dell'elettrone vale $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

L'hamiltoniana del sistema elettrone-nucleo è

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + V(\vec{r})$$

dove μ è la massa ridotta del sistema.

Se m è la massa dell'elettrone e M quella del nucleo

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \approx m$$

L'equazione di Schrodinger stazionaria per l'elettrone è

$$\hat{H} \cdot \Psi(\vec{r}) = E \cdot \Psi(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \cdot \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

Avendo il potenziale $V(r)$ simmetria sferica, scriviamo l'equazione in coordinate polari

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] \cdot \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

questa equazione ammette soluzioni del tipo

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(r, \theta, \varphi) = \Phi(r)Y(\theta, \varphi)$$

Trovare l'esatta espressione analitica di queste funzioni è un problema matematico molto complesso.

Ci limiteremo solo a scrivere (lasciando ai matematici la dimostrazione!) che

le funzioni d'onda dipendono
da tre numeri quantici interi n,l,m

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \Psi_{n,l,m} = \Phi_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\Psi(\vec{r}) = \Phi(r) P_m^l(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

dove Y_l^m sono dette funzioni sferiche
 $\Phi_{n,l}$ sono funzioni legate ai
polinomi di Laguerre.

Le funzioni d'onda dell'elettrone (e quindi lo stato dell'elettrone) sono caratterizzate da tre numeri quantici (n,l,m) corrispondenti ad un insieme completo di grandezze fisiche,

che descrivono in modo completo il sistema:

- n --> l'energia dello stato;
- l --> il quadrato del momento angolare;
- m --> una delle componenti del momento angolare.

Più in dettaglio:

- **n** è detto **numero quantico principale**,
è legato all'energia dello stato dalla relazione

$$E_n = - \frac{mZ^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- **l** è detto **numero quantico azimutale**,
è legato al quadrato del momento angolare
del sistema

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

- **m** è detto **numero quantico magnetico**,
è legato alla terza componente del momento
angolare del sistema

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

Si può dimostrare che questi tre numeri quantici **(n,l,m)** sono associati agli autovalori di operatori mutuamente commutanti

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m}(\vec{r}) = E_n \Psi_{n,l,m}$$

$$\hat{L}^2\Psi_{n,l,m}(\vec{r}) = l(l+1)\hbar^2\Psi_{n,l,m}$$

$$\hat{L}_z\Psi_{n,l,m}(\vec{r}) = m\hbar\Psi_{n,l,m}$$

Gli stati $\Psi_{n,l,m}$ sono degeneri,

cioè allo stesso valore di energia E_n corrispondono più stati con quadrato del momento angolare e con terza componente del momento angolare diversi.

Ad ogni livello E_n

l può assumere tutti gli n valori da 0 a $n-1$
ad ogni valore l

m può assumere tutti i $(2l+1)$ valori da $-l$ a $+l$.

$$\text{grado di degenerazione} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Atomo di idrogeno

L'equazione di **Schrödinger stazionaria** può essere risolta esattamente solo nel caso dell'atomo più semplice, l'**idrogeno** (H), che ha un solo elettrone. I livelli energetici dipendono da un numero quantico principale n :

$$E_n \propto -\frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

La simmetria sferica ha come conseguenza che gli autostati sono caratterizzati non solo dall'autovalore dell'energia, ma anche dagli autovalori del momento angolare orbitale L e dalla sua componente L_z .

Come nel caso del **rotatore rigido**, anche il modulo L e L_z sono quantizzati:

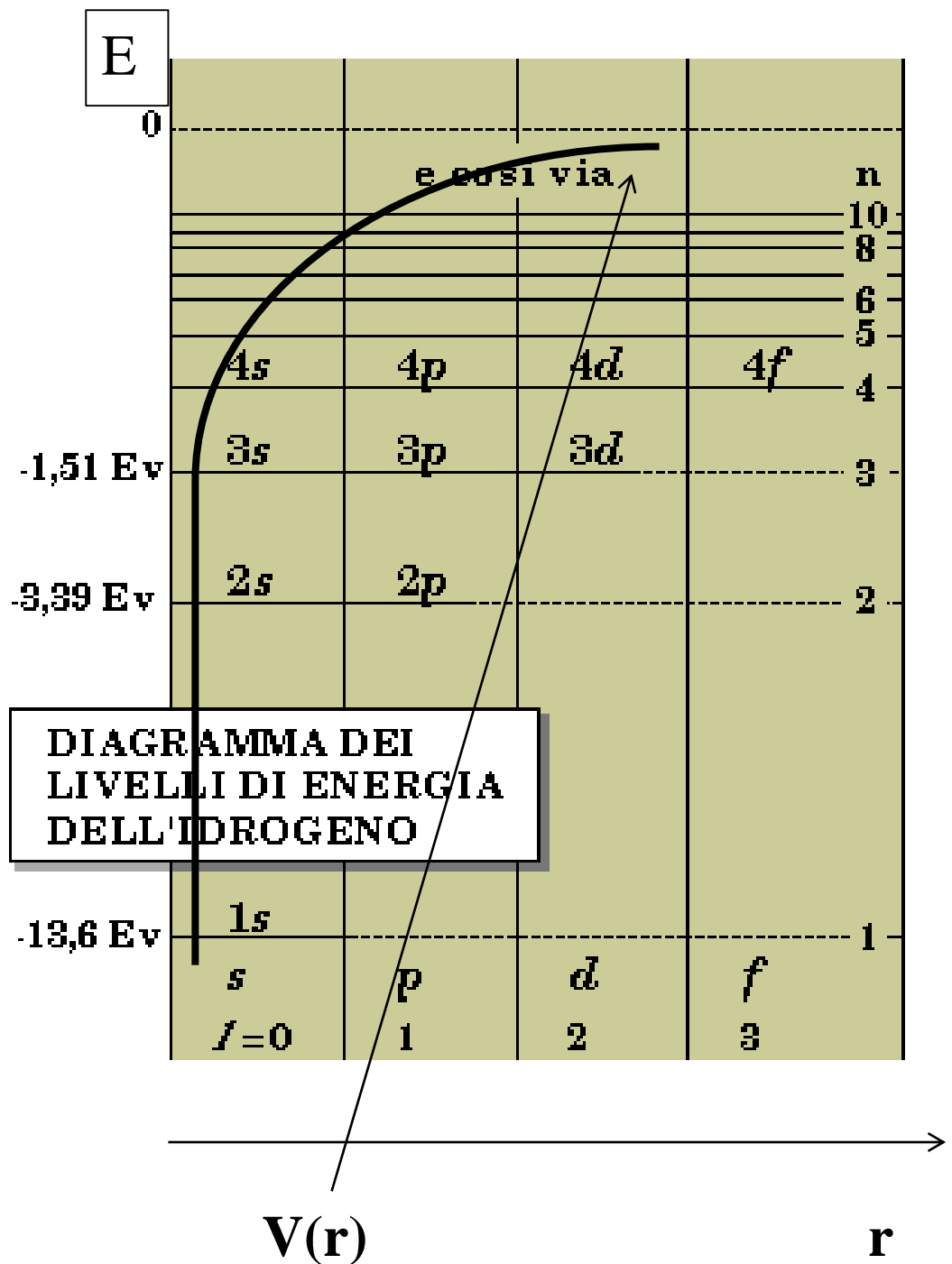
$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \qquad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$L_z = m_l \hbar \qquad m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-1, l.$$

Per ogni valore del numero quantico principale n si hanno dunque n possibili valori per l (numero quantico orbitale). Per ogni possibile valore di l si hanno $2l+1$ possibili valori per m_l .

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

$$L_z = m_l \hbar$$
$$m_l = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-1, l.$$



in grassetto il potenziale iperbolico
 $V(r)$ sentito dall'elettrone

Densità elettronica

Le autofunzioni corrispondenti all'atomo d'idrogeno dipendono dai 3 numeri quantici n , l e m_l . Indichiamo queste autofunzioni seguendo la notazione introdotta da P.A.M. Dirac: $\Psi \equiv |n, l, m_l\rangle$; l'autofunzione dell'elettrone è detta anche *orbitale atomico*.

Le zone di alta densità elettronica $\rho = |\Psi|^2$ possono essere rappresentate schematicamente da "nubi" simmetriche rispetto al centro, dove si trova il nucleo atomico. Risulta evidente la dipendenza angolare delle ρ .

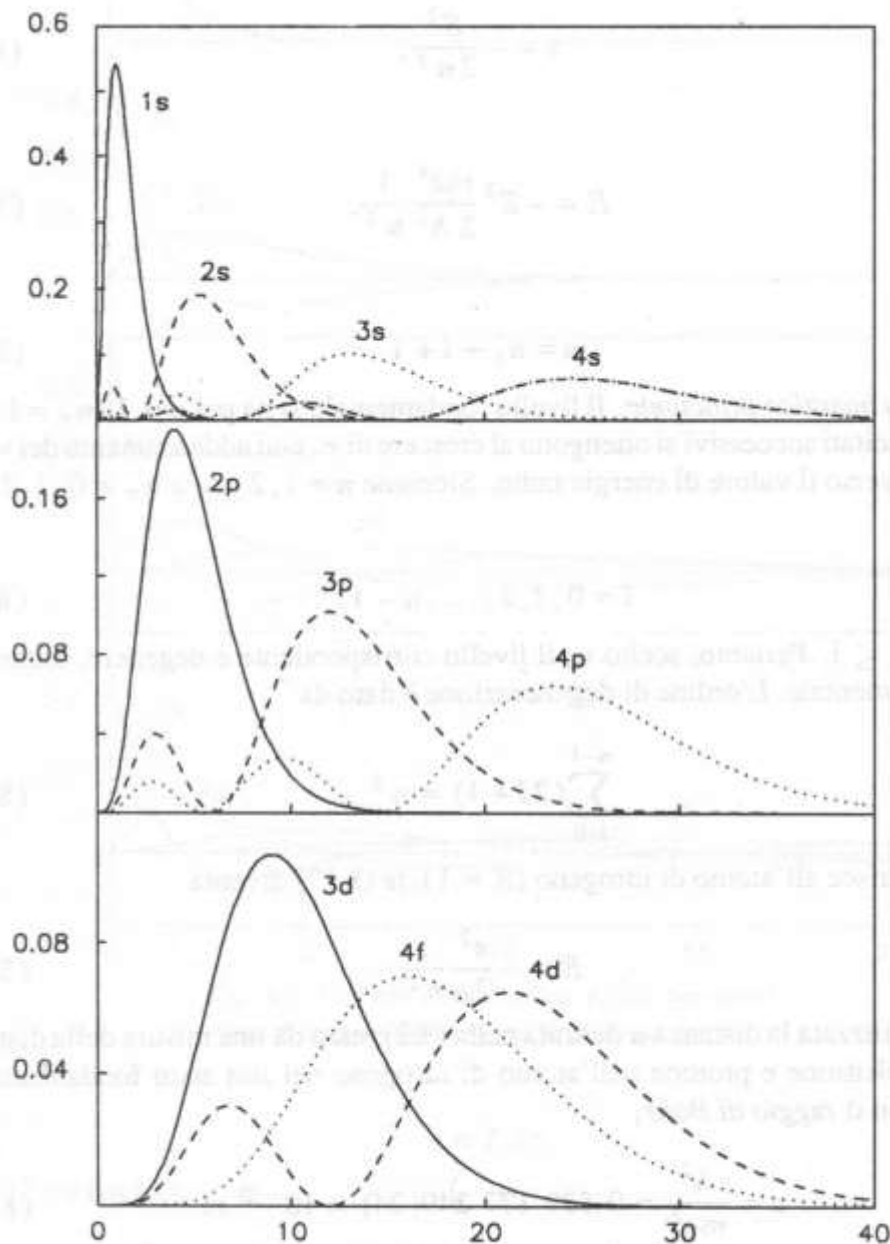


Fig. 8.2. Distribuzione radiale di probabilità, $P_{nl}(r) = r^2 |f_{nl}(r)|^2$, per l'elettrone in alcuni stati dell'atomo d'idrogeno in funzione di r/a .

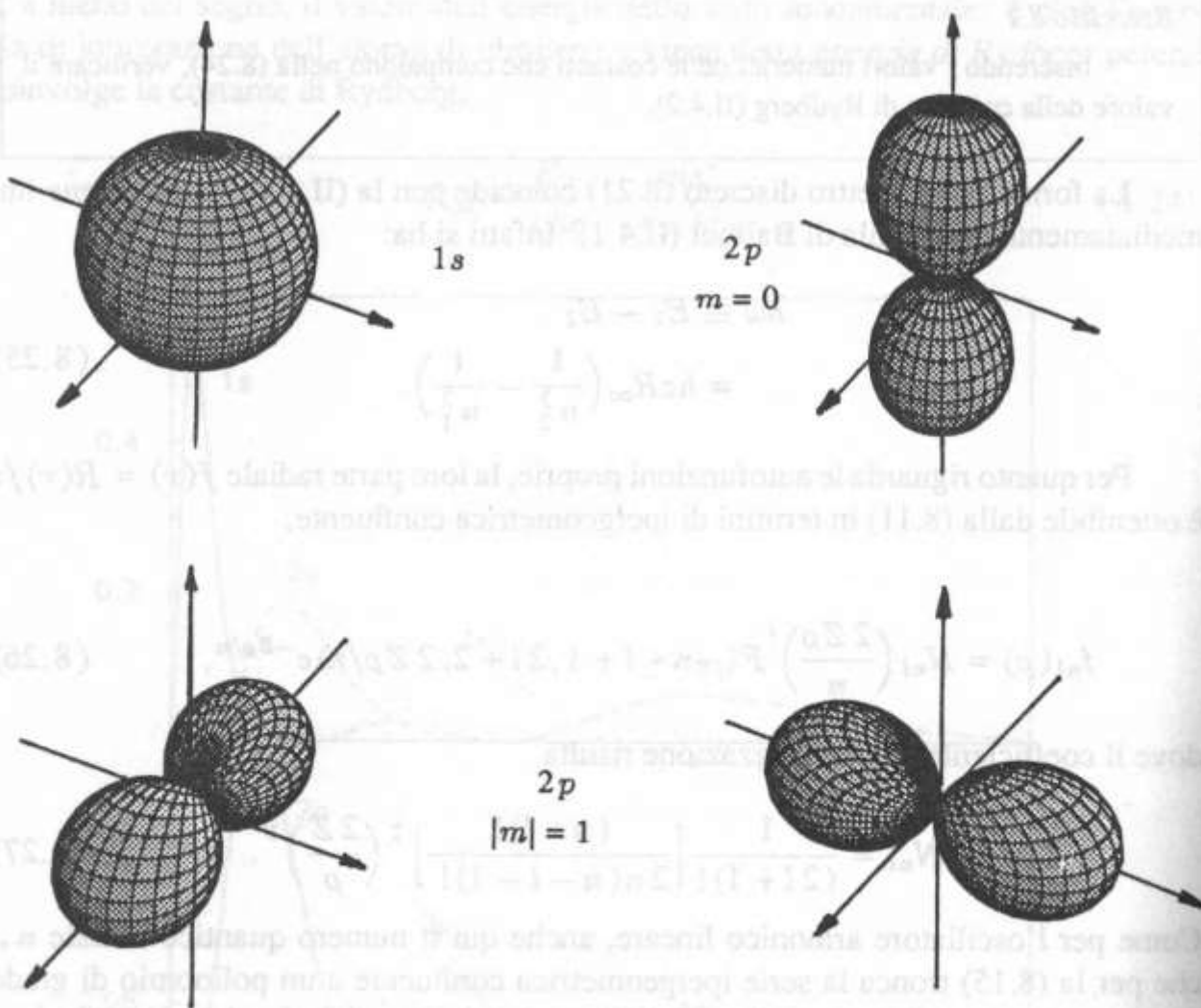


Fig. 8.3. Distribuzione spaziale di probabilità per gli stati $1s$ e $2p$ dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.

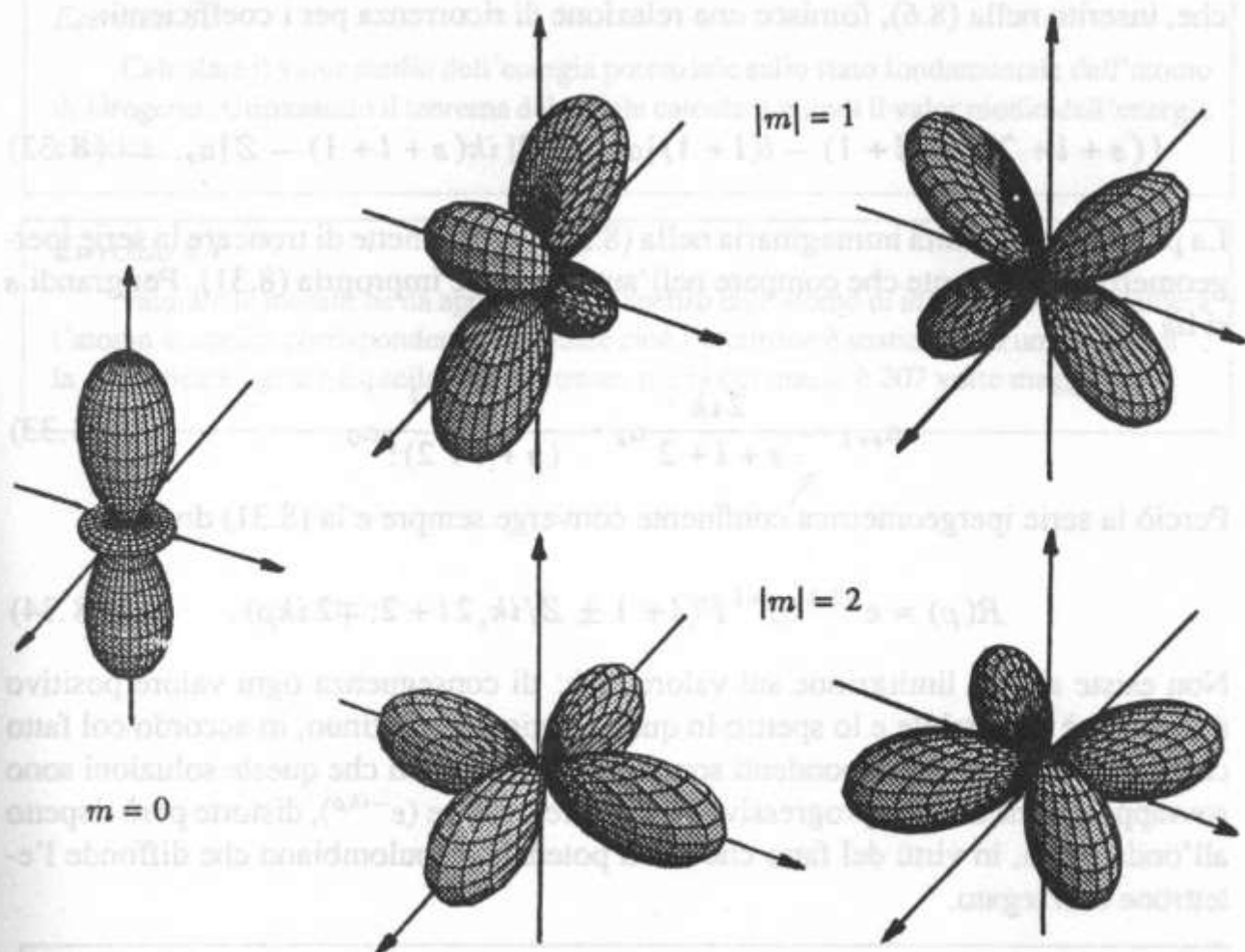


Fig. 8.4. Distribuzione spaziale di probabilità per gli stati 3d dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.

Momento angolare intrinseco di una particella quantistica: lo spin

Se consideriamo una particella carica classica non puntiforme, per via della sua struttura interna e della conseguente distribuzione di massa e di carica, si ha che se la particella ruota intorno ad un suo asse è dotata di **momento angolare intrinseco** e **momento magnetico intrinseco**.

Questa stessa situazione fu evidenziata per le particelle quantistiche con un esperimento ideato da Stern e Gerlach, i quali misurarono il momento magnetico dovuto alla ipotetica rotazione delle particelle intorno al loro asse

per scoprire che ci sono effetti quantistici anche in questo fenomeno.

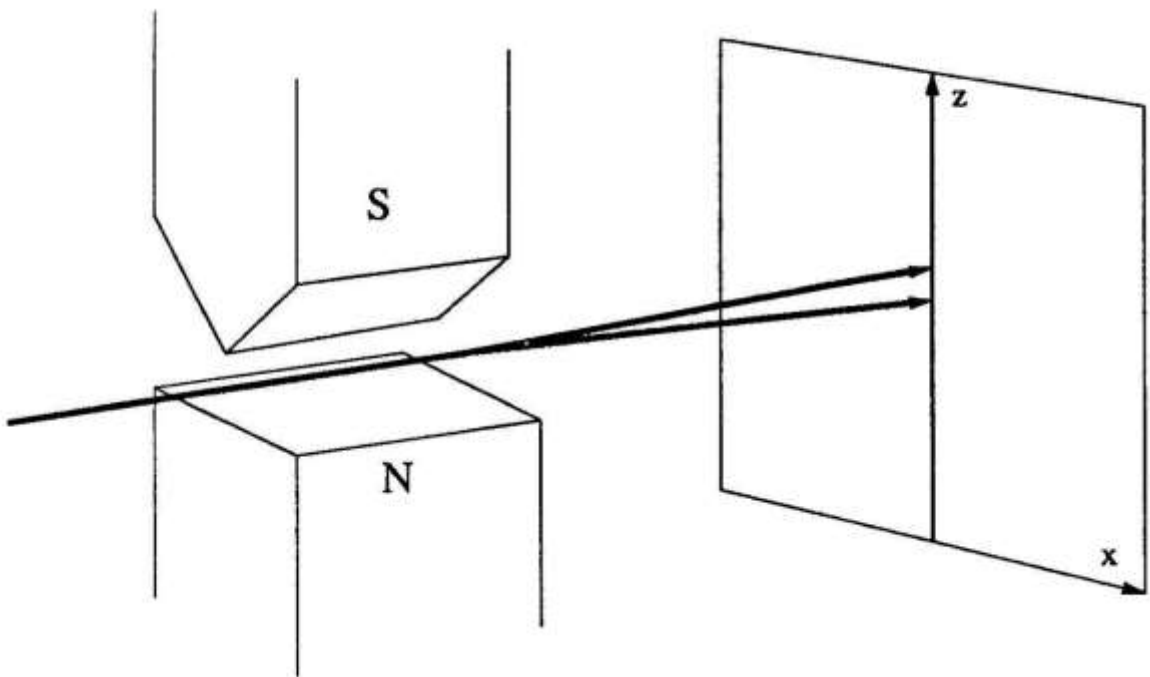
Esperimento di Stern e Gerlach

Un fascio di particelle cariche (ad esempio elettroni) è inviato attraverso le espansioni polari di un magnete che crea un campo magnetico B non uniforme lungo l'asse z .

Se le particelle sono dotate di momento magnetico intrinseco $\vec{\mu}$ esse sentiranno una forza in direzione z

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

proporzionale alla variazione di B e alla componente del momento magnetico lungo z .



Se le particelle fossero classiche avrebbero la possibilità di ruotare intorno ad un qualsiasi asse e quindi potrebbero avere un momento magnetico con direzione qualsiasi nello spazio.

Ne conseguirebbe che il fascio, dopo il passaggio attraverso il magnete, dovrebbe distribuirsi in un segmento parallelo a z.

Invece, l'esperimento mostrò che gli elettroni collidevano sullo schermo in due soli punti sull'asse z simmetrici rispetto l'asse del fascio.

Tutto andava come se i momenti magnetici potessero avere una componente lungo z con solo due valori ammessi $+\mu_z$ e $-\mu_z$

Quindi la **componente lungo z del momento magnetico intrinseco** di una particella quantistica risulta quantizzato.

Ne consegue che il **momento angolare intrinseco** (detto **spin**) segue la stessa regola di quantizzazione.

Da una analisi quanto-meccanica più dettagliata ne consegue che il momento angolare intrinseco (spin \vec{S}) è una grandezza fisica associata ad un operatore \hat{S} , che segue le stesse regole del momento angolare orbitale L

$$\hat{S}^2 \Rightarrow \text{autovalori } s(s+1)\hbar^2$$

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

$$\hat{S}_z \Rightarrow \text{autovalori } m_s \hbar$$

$$m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$

• Particelle come elettroni, protoni, neutroni

sono dotate di $s = \frac{1}{2}$; $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

e sono dette fermioni

(come tutte le particelle a spin semi-intero).

• Particelle come i fotoni sono dotate di s intero

e sono dette bosoni.

Relazioni tra momenti angolari (spin) e momenti magnetici quantistici

Si può dimostrare e verificare sperimentalmente che tra momento angolare orbitale/intrinseco \mathbf{L}/\mathbf{S} e momento magnetico orbitale/intrinseco $\boldsymbol{\mu}_L/\boldsymbol{\mu}_S$ di una particella quantistica esiste una relazione analoga a quella classica.

Per un elettrone:

Momenti orbitali:
$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \vec{L} = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

Momenti intrinseci:
$$\vec{\mu}_S = -2\frac{e}{2m} \vec{L} = -2\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$$

Lo spin

Un elettrone atomico non è caratterizzato solo dall'autovalore dell'energia del momento angolare orbitale e della componente angolare. Nel 1921 Otto Stern e Walther Gerlach dimostrarono che l'elettrone (come altre particelle elementari) ha anche un momento angolare intrinseco, ossia sempre presente e indipendente da ogni interazione, detto spin.

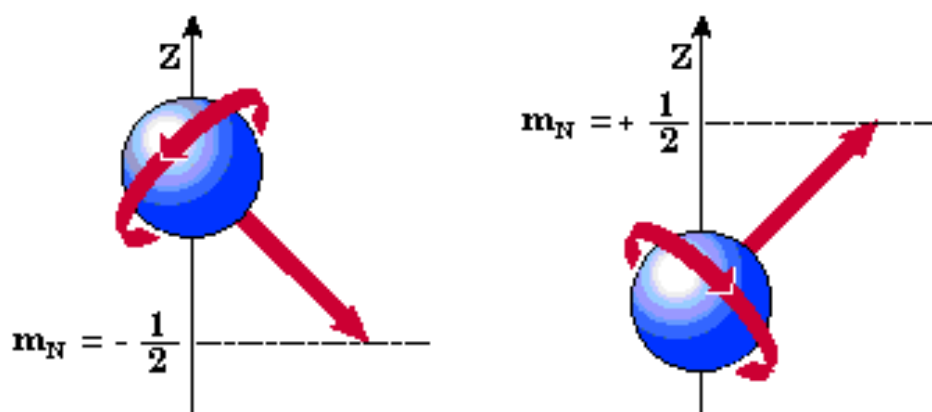
La caratteristica dello spin dell'elettrone è che la sua componente, lungo una qualsiasi direzione, ad esempio lungo l'asse zeta, può assumere solo due valori seminteri, $s_z = m_s \hbar = \pm \hbar / 2$, che chiameremo semplicemente spin su (\uparrow , $m_s = 1 / 2$) e spin giù (\downarrow , $m_s = -1 / 2$).

L'intensità quadrata dello spin, s^2 , è, analogamente a quella del momento angolare, data da:

$$s^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 = \frac{3}{4} \hbar^2$$

Possiamo immaginare che l'elettrone sia una piccola trottola, perennemente in rotazione; questo modello è però grossolano e imperfetto, perché l'elettrone è una particella puntiforme. Allo spin è associato un momento magnetico che vale un magnetone di Bohr:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ J / Tesla}$$



L'elettrone è (impropriamente) rappresentato come una sferetta che ruota su sé stessa.

I numeri quantici di uno stato elettronico

Se mettiamo assieme quanto visto finora sullo stato quantistico di un elettrone in un atomo di idrogeno (o idrogenoide) e sulla esistenza dello spin (momento angolare intrinseco) di un elettrone,

otteniamo che

lo stato di un elettrone in un atomo può essere caratterizzato da quattro numeri quantici.

- **n** numero quantico principale
legato all'energia dell'elettrone;
- **l** numero quantico azimutale
legato al quadrato del momento angolare;
- **m** numero quantico magnetico
legato ad una delle componenti del momento angolare;
- **m_s** numero quantico di spin
legato ad una delle componenti dello spin.

I numeri quantici $\mathbf{n}, \mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{m}_s$ ci danno i valori degli autovalori di un sistema completo di operatori in grado di descrivere il sistema fisico elettronico in un atomo.

Una situazione analoga è ovviamente ottenibile per qualsiasi particella o sistema quantistico.

Ovviamente abbiamo che la funzione d'onda del sistema Ψ dipende da

$$\Psi = \Psi(\vec{r}, t, N) \quad N = (n_1, n_2, \dots, n_M)$$

Dove $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots, \mathbf{n}_M$ sono una collezione di numeri quantici che indicano un set completo di grandezze fisiche con operatori commutanti, atte a descrivere il sistema quantistico in questione.

Pauli dedusse che le particelle

a spin intero (bosoni)

e quelle **a spin semi-intero (fermioni)**

hanno un diverso comportamento per quel che riguarda i possibili numeri quantici che possono assumere.

Quando un sistema quantistico è costituito da più particelle:

(1) se si tratta di fermioni

tutte le particelle
devono occupare stati con diversi numeri
quantici (Principio di esclusione di Pauli);

(2) se si tratta di bosoni

più particelle possono
aver gli stessi numeri quantici.

Principio di esclusione di Pauli

Nel 1924 Wolfgang Pauli si rese conto che in un atomo non si possono trovare 2 elettroni con tutti i numeri quantici n , l , m_l e m_s uguali. Quindi in uno stesso orbitale elettronico possono esserci al massimo due elettroni, caratterizzati dai due diversi valori dello spin: rispettivamente $m_s = 1/2$ e $m_s = -1/2$.

Ad esempio i due elettroni dell'atomo di elio, nello stato fondamentale, sono così caratterizzati:

primo elettrone $n = 1, l = 0, m_l = 0, \uparrow$ (spin su)

secondo elettrone $n = 1, l = 0, m_l = 0, \downarrow$ (spin giù).

Dal principio di Pauli si ricava che gli stati s (cioè quelli con $l = 0$) possono ospitare 2 elettroni, uno con spin su, l'altro con spin giù. Gli stati p ($l = 1$) possono ospitare 6 elettroni: $m_l = \pm 1, 0$ e, per ciascuno di questi casi, spin su o spin giù. Analogamente gli stati d ($l = 2$) possono ospitare 10 elettroni, e così via. Il principio di Pauli gioca un ruolo essenziale sull'interpretazione delle proprietà della materia. Egli scoprì anche che quando due atomi si avvicinano molto, fra di essi si esercitano forze repulsive intense (dovute alla forza di repulsione tra i noccioli ionici).

Atomi complessi

Come conseguenza principale dell'interazione tra gli elettroni abbiamo quindi la rottura della degenerazione del livello rispetto al numero quantico orbitale l .

