

# Struttura della Materia

Prof. G. Onida a.a. 2024-25

Leonardo Cerasi<sup>1</sup>, Lucrezia Bioni

GitHub repository: [LeonardoCerasi/notes](#)

<sup>1</sup>[leo.cerasi@pm.me](mailto:leo.cerasi@pm.me)

---

# Indice

Indice	ii
Introduzione	1
<b>I Atomi</b>	<b>4</b>
<b>1 Atomi Idrogenoidi</b>	<b>5</b>
1.1 Principio variazionale di Ritz . . . . .	5
1.2 Soluzione analitica . . . . .	6
1.2.1 Funzione d'onda angolare . . . . .	7
1.2.2 Funzione d'onda radiale . . . . .	7
1.3 Spettro energetico . . . . .	8
1.3.1 Atomo di idrogeno . . . . .	8
1.3.2 Modello di Bohr . . . . .	8

---

# Introduzione

Il problema generale che si va ad analizzare è il sistema di  $N_n$  elettroni ed  $N_n$  nuclei atomici, il cui moto non-relativistico è affetto solo dall'interazione elettromagnetica ed è dunque descritto dall'Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{nn} + V_{ee}$$

L'energia cinetica totale dei nuclei è:

$$T_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2}{M_{\alpha}}$$

dove  $\mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}$  è il momento coniugato alla posizione  $\mathbf{R}_{\alpha}$  dell' $\alpha$ -esimo nucleo, mentre l'energia cinetica degli elettroni è:

$$T_e = \frac{1}{2m_e} \sum_i \mathbf{P}_{\mathbf{r}_i}^2$$

dove  $\mathbf{P}_{\mathbf{r}_i}$  è il momento coniugato alla posizione  $\mathbf{r}_i$  dell' $i$ -esimo elettrone. I potenziali d'interazione elettromagnetica sono invece:

$$V_{ne} = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}$$

$$V_{nn} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|}$$

$$V_{ee} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

La risoluzione analitica di questo problema è possibile solo in un numero limitato di casi, mentre la sua integrazione numerica scala in complessità esponenzialmente con  $N = N_e + N_n$ .

Nella formulazione di tale Hamiltoniana, si sono applicate alcune approssimazioni:

1. corpi puntiformi: mentre per l'elettrone, in quanto particella fondamentale, questa assunzione è sempre lecita, per il nucleo atomico essa è possibile visto che il rapporto tra raggio nucleare e raggio atomico è dell'ordine di  $10^{-3}$ , oltre al fatto che le energie in gioco nei processi atomici ( $\sim 1$  eV) non sono sufficienti ad eccitare i gradi di libertà interni del nucleo ( $\sim 1$  MeV);
2. moto non-relativistico: alcune correzioni relativistiche (es.: interazione spin-orbita) possono essere trattate perturbativamente;
3. sistema isolato: si assume il sistema non-interagente con l'ambiente esterno ed in assenza di campi esterni.

Si noti che mentre i sistemi a singola particella godono di determinate simmetrie, quelli a molti corpi possono presentare delle rotture spontanee di simmetria: ciò è particolarmente evidente nei sistemi molecolari, mentre in quelli atomici è presente ma in misura minore, ed avviene poiché nei casi in cui una rottura di simmetria permetta di abbassare l'energia totale del sistema.

**Ordini di grandezza** Innanzitutto, conviene definire la coupling constant dell'interazione elettromagnetica:

$$e^2 \equiv \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2.3071 \cdot 10^{-28} \text{ J m} = 14.3387 \text{ eV } \text{\AA}$$

La scala del moto elettronico nell'atomo è data dal *raggio di Bohr*:

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.529177 \text{ \AA}$$

Evidenze sperimentali mostrano che gli atomi nella materia sono distanziati nell'ordine di  $2a_0 - 10a_0$ . La scala delle interazioni elettromagnetiche in ambito atomico/molecolare è dunque data dall'*energia di Hartree*:

$$E_{\text{Ha}} \equiv \frac{e^2}{a_0} = 4.35974 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27.2114 \text{ eV}$$

La tipica timescale del moto elettronico si ottiene dal principio d'indeterminazione:

$$t_0 = \frac{\hbar}{E_{\text{Ha}}} = 2.4189 \cdot 10^{-17} \text{ s}$$

Ciò permette di calcolare la scala delle velocità elettroniche, confermando l'approssimazione non-relativistica:

$$v_0 = \frac{a_0}{t_0} = 2.1877 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1} \simeq 0.01c$$

La scala dei fenomeni relativistici nella dinamica elettronica è data dalla *costante di struttura fine*:

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{e^2}{\hbar c} = 7.29734 \cdot 10^{-3} \simeq \frac{1}{137.036}$$

Comparando con le onde elettromagnetiche, la scala delle distanze interatomiche ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) corrisponde alla regione dei raggi X, mentre quella delle frequenze elettroniche (e dunque di  $E_{\text{Ha}}$ ) corrisponde alla fascia UV ( $\lambda \sim 10^3 a_0$ ); le frequenze tipiche (e dunque le energie) del moto nucleare sono invece associate alla regione IR ( $\nu \sim 5 \text{ THz}$ ).

**Spettroscopia** Gli esperimenti spettroscopici sono quelli in cui una proprietà caratterizzante l'interazione tra radiazione e materia è misurata in funzione della frequenza della radiazione incidente sul campione che si vuole studiare. I principali tipi di spettroscopia sono due:

1. assorbimento: un fascio collimato di luce monocromatica incide sul bersaglio; se la frequenza della radiazione coincide con quella di una transizione specifica del campione, ci sarà un importante assorbimento di fotoni: questo sarà visibile plottando l'intensità della radiazione emergente dal campione  $I(\omega)$ , ottenendo il cosiddetto spettro d'assorbimento;
2. emissione: il campione viene portato in uno stato eccitato (es.: bombardandolo di elettroni o fotoni alto-energetici), dunque emetterà della radiazione ad ogni transizione di diseccitamento, la quale va a formare il cosiddetto spettro d'emissione.

Gli spettri atomici e molecolari sono dunque caratterizzati da picchi monocromatici, detti linee, associate a transizioni risonanti tra stati  $|i\rangle, |f\rangle$  che determinano linee a  $\omega_{if} = \frac{1}{\hbar} |E_i - E_f|$ . Sebbene a livello teorico queste linee sarebbero delle  $\delta$  di Dirac, sperimentalmente si misurano sempre delle righe più o meno strette; le cause dell'allargamento delle linee spettrali sono sia intrinseche che estrinseche, e principalmente sono:

1. risoluzione sperimentale: tipicamente determinata da vari effetti aleatori, dunque determina una forma gaussiana; può essere migliorata con accorgimenti tecnici;
2. allargamento naturale: dovuto al fatto che gli stati eccitati, sebbene stazionari in prima approssimazione, vengono resi instabili dall'interazione con le fluttuazioni di punto-zero del campo elettromagnetico (quantistico); si determina dunque un decadimento spontaneo di tutti gli autostati d'energia (eccetto il ground state) che, sebbene randomico per un singolo atomo, segue una legge statistica per un sistema a molti atomi:

$$N(t) = N_0 e^{-\gamma t} = N_0 e^{-t/\tau}$$

dove  $\gamma$  è la costante di decadimento e  $\tau$  la vita media dello stato eccitato, la quale setta la durata tipica della spettroscopia. Dal principio d'indeterminazione, si trova che l'energia di uno stato eccitato non è misurabile con precisione migliore di:

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau} = \hbar\gamma$$

Ciò causa dunque l'allargamento naturale delle linee spettrali secondo la Lorentziana:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma^2}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma^2}$$

Gli stati atomici eccitati hanno  $\tau \sim 1$  ns, dunque l'allargamento è di  $\Delta E \sim 1$   $\mu$ eV.

3. allargamento Doppler: nel caso di un campione in fase gassosa, il moto termico randomico degli atomi/molecole determina un red/blue-shift delle frequenze di transizione, a seconda della velocità casuale dell'atomo/molecola che decade; si ha un allargamento gaussiano delle righe spettrali, che determina:

$$\Delta\omega_{\text{Doppler}} = \omega_{if} \sqrt{8 \ln(2) \frac{k_B T}{M c^2}}$$

A temperatura fissata, gli atomi/molecole più leggeri si muoveranno più velocemente, determinando un allargamento maggiore (sempre nell'ordine dei  $\mu$ eV).

Si ha dunque un allargamento totale pari alla somma in quadratura di questi allargamenti singoli.

Parte I

Atomi

# Atomi Idrogenoidi

## 1.1 Principio variazionale di Ritz

Per lo studio di un sistema quantistico, è utile dimostrare un principio variazionale sul valore di aspettazione dell'Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  del sistema, ovvero sull'energia:

$$E[\psi] := \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \in \mathbb{R} \quad (1.1)$$

### Proposizione 1.1.1

Il valore di aspettazione di una Hamiltoniana su un suo autostato è stazionario.

*Dimostrazione.* Prendendo una variazione infinitesima  $|\psi + \delta\psi\rangle$  ed usando  $\mathcal{H}|\psi\rangle = E[\psi]|\psi\rangle$ :

$$\begin{aligned} \delta E &= E[\psi + \delta\psi] - E[\psi] = \frac{\langle \psi + \delta\psi | \mathcal{H} | \psi + \delta\psi \rangle}{\langle \psi + \delta\psi | \psi + \delta\psi \rangle} - \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &\simeq \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathcal{H} | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \mathcal{H} | \psi \rangle - E[\psi] \langle \psi | \delta\psi \rangle - E[\psi] \langle \delta\psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{2\Re \langle \delta\psi | (\mathcal{H} - E[\psi]) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle} = 0 \end{aligned}$$

□

### Teorema 1.1.1: Principio variazionale di Ritz

Detto  $|\psi_0\rangle$  lo stato fondamentale di  $\mathcal{H}$ , allora  $E[\psi] \geq E[\psi_0] \equiv E_0 \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}$ .

*Dimostrazione.* Data una base di autostati  $\{u_n\} : \mathcal{H}|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle \wedge \langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm}$ , dove  $u_0$  è il ground state con  $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ , per il generico stato  $|\psi\rangle = \sum_n A_n |u_n\rangle$ :

$$E[\psi] - E_0 = \frac{|A_0|^2 E_0 + \sum_{i \neq 0} |A_i|^2 E_i}{|A_0|^2 + \sum_{i \neq 0} |A_i|^2} - E_0 = \frac{\sum_{i \neq 0} (E_i - E_0) |A_i|^2}{|A_0|^2 + \sum_{i \neq 0} |A_i|^2} \geq 0$$

□

Questo risultato è utile poiché permette di trovare il ground state minimizzando l'energia: se si parametrizza la funzione d'onda, il ground state sarà dato dal set di parametri per cui si ha il minimo dell'energia.

Una possibile applicazione è quella di ottimizzare i coefficienti di uno sviluppo di una funzione d'onda su una base di funzioni d'onda fissate: vedendo i coefficienti della combinazione lineare come parametri, minimizzando l'energia si ottiene un sistema lineare di equazioni la cui risoluzione fornisce i parametri che meglio approssimano la funzione d'onda reale. Questo è il caso, ad esempio, della Linear Combination of Atomic Orbital, nel quale si esprime la funzione d'onda di una molecola come combinazione lineare delle funzioni d'onda dei suoi atomi costituenti.

Questo metodo può essere ulteriormente generalizzato facendo variare parametricamente anche le funzioni d'onda di base sulle quali si effettua lo sviluppo (es.: metodo di Hartree-Fock).

## 1.2 Soluzione analitica

L'atomo a singolo elettrone (o idrogenoide) è uno dei pochi casi in cui l'equazione di Schrödinger può essere risolta analiticamente. Essendo il potenziale coulombiano un potenziale radiale a simmetria sferica, si può separare il problema in moto del centro di massa e moto radiale: essendo la massa nucleo  $M$  migliaia di volte quella dell'elettrone  $m_e$ , il centro di massa può essere approssimato con la posizione stessa del nucleo. La correzione di massa ridotta diventa importante quando si considerano atomi esotici, come ad esempio l'idrogeno muonico (sistema legato protone-muone).

Concentrandosi sull'Hamiltoniana di moto relativo (quella del centro di massa è semplicemente l'Hamiltoniana di particella libera):

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze}{r} \quad (1.2)$$

dove  $\mathbf{r} \equiv \mathbf{R} - \mathbf{r}_e$  e  $\mu \equiv (M^{-1} + m_e^{-1})^{-1}$ . In coordinate sferiche si trova:

$$\nabla^2 = \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

Dato che  $[\mathcal{H}, \hat{L}^2] = 0$ , si può cercare una soluzione  $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi)$  in funzione delle autofunzioni di  $\hat{L}^2$ : questi sono le armoniche sferiche  $Y_{\ell,m} : \hat{L}^2 Y_{\ell,m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}$ , con  $\ell \in \mathbb{N}_0$  e  $-\ell \leq m \leq \ell$ . Scrivendo  $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$  si ha:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} \right) + V_{\ell}(r) \right] R(r) = ER(r) \quad V_{\ell}(r) \equiv -\frac{Ze}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$$

Risolviendo questa equazione si trova che la funzione d'onda radiale dipende da un numero quantico, il *numero quantico radiale*  $n_r$ , tale per cui:

$$E_{n_r, \ell} = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 (n_r + \ell + 1)^2}$$

Questo numero quantico rappresenta il numero di nodi nella funzione d'onda radiale  $R_{n_r, \ell}(r)$ , nel caso di un potenziale radiale a simmetria sferica. Conviene definire un numero quantico equivalente, il *numero quantico principale*  $n \equiv n_r + \ell + 1$ , così che:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2}{2} E_{\text{Ha}} \frac{\mu}{m_e} \frac{1}{n^2} \quad (1.3)$$

Vale inoltre che  $0 \leq \ell \leq n - 1$ .



**Degenerazione** Dallo spettro energetico Eq. 1.3 si vede che l'energia non dipende né da  $m$  né da  $\ell$ : nel primo caso si parla di *degenerazione necessaria*, in quanto è una degenerazione dovuta alla simmetria sferica del problema e comporta  $d(\ell) = 2\ell + 1$ , mentre nel secondo caso si ha una *degenerazione accidentale*, legata alla forma particolare del potenziale coulombiano. La presenza di quest'ultima degenerazione accidentale permette di definire il numero quantico principale, e si ha una degenerazione overall di  $d(n) = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$ .

### 1.2.1 Funzione d'onda angolare

L'armonica sferica  $Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$  contiene informazione esatta sul momento angolare totale e sulla sua proiezione sull'asse  $z$ , in quanto  $\hat{L}^2 Y_{\ell,m} = \hbar^2 \ell(\ell + 1)$  e  $\hat{L}_z Y_{\ell,m} = \hbar m$ , mentre quella sul momento angolare lungo le altre direzioni è di natura probabilistica, poiché  $[\hat{L}_x, \hat{L}_z], [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \neq 0$ . Si noti, però, che grazie alla simmetria sferica la definizione di  $\mathbf{e}_z$  è arbitraria.

La forma generica di un'armonica sferica è data da:

$$Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = \mathcal{N} e^{im\varphi} P_{\ell}^{|m|}(\cos \vartheta) \quad (1.4)$$

dove  $P_{\ell}^{|m|}(\cos \vartheta)$  è la funzione di Legendre. Si vede dunque che  $|Y_{\ell,m}|^2$  è indipendente da  $\varphi$ , dunque la probabilità  $|\langle \vartheta, \varphi | n, \ell, m \rangle|^2$  dipende solo da  $\vartheta$ . Inoltre, si trova che  $\ell - |m|$  è pari al numero di nodi della funzione di Legendre, e che sotto operatore di parità  $\mathcal{P} Y_{\ell,m} = (-1)^{\ell} Y_{\ell,m}$ .

Data la simmetria necessaria rispetto ad  $m$ , si possono combinare orbitali con  $\pm m$  per ottenere degli orbitali reali:  $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$  e  $Y_{\ell,0} \propto \cos \vartheta$  sono sempre reali, mentre ad esempio si definiscono gli orbitali reali  $p_x, p_y$  come:

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{1,1}) \quad \psi_{p_y} = \frac{i}{2} (Y_{1,-1} + Y_{1,1})$$

### 1.2.2 Funzione d'onda radiale

Per quanto riguarda la funzione d'onda radiale  $R_{n,\ell}(r)$ , essa ha la forma generica:

$$R_{n,\ell}(r) = \mathcal{N}(kr)^{\ell} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(kr) e^{-\frac{1}{2}kr} \quad k \equiv \frac{2Z\mu}{a_0 m_e} \frac{1}{n} \quad (1.5)$$

dove  $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(kr)$  è il polinomio di Laguerre, un polinomio di grado  $n - \ell - 1$  (con termine noto non-nullo) che presenta un numero di nodi pari a  $n - \ell - 1$ . Si vedono subito i due limiti:

$$\lim_{r \rightarrow 0} R_{n,\ell}(r) \sim r^{\ell} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} R_{n,\ell}(r) \sim r^{n-1} e^{-\frac{1}{2}kr}$$

La distribuzione di probabilità spaziale è data dunque da:

$$P_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) d^3r = |R_{n,\ell}(r)|^2 |Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)|^2 r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \quad (1.6)$$

La probabilità  $P_{n,0,0}(\mathbf{r})$  ha un massimo assoluto in  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ : la posizione più probabile per l'elettrone nello stato  $s$  è il centro del potenziale, dove esso è più attrattivo. Per  $\ell \neq 0$ , invece,  $P_{n,\ell,m}(\mathbf{0}) = 0$ , e ciò evidenzia l'impossibilità per una particella dotata di momento angolare di cadere nel centro di un potenziale centrale.

Si osserva inoltre che, all'aumentare di  $Z$ , il massimo di  $|R_{n,\ell}(r)|^2$  e dunque di  $P_{n,\ell,m}(\mathbf{r})$  si sposta

verso l'origine<sup>1</sup>: ciò implica che la distanza elettrone-nucleo è  $\propto Z^{-1}$ , dunque, dato che  $V \propto Z/r$ , si trova l'andamento dell'energia  $E \propto Z^2$ .

La funzione d'onda più semplice, quello dello stato 1s, si trova essere:

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z\mu}{a_0 m_e} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z\mu}{a_0 m_e} r} \quad (1.7)$$

## 1.3 Spettro energetico

Quando si parla di spettro d'eccitazione si intende lo spettro delle differenze di autovalori di energia: dati due stati  $|i\rangle, |f\rangle$ , si ha  $\Delta E = E_f - E_i$ . Dall'Eq. 1.3 si trova:

$$\Delta E = -\frac{\mu}{m_e} \frac{E_{\text{Ha}}}{2} Z^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.8)$$

Queste sono quantità misurabili spettroscopicamente.

### 1.3.1 Atomo di idrogeno

Per l'atomo di idrogeno si ha il ground state  $E_1 = -\frac{1}{2} E_{\text{Ha}} \frac{\mu}{m_e} = -13.5983 \text{ eV}$ . Le transizioni  $n_i \rightarrow n_f$  si raggruppano in serie, ciascuna caratterizzata dallo stesso stato finale  $n_f$  ad energia più bassa: per l'atomo di idrogeno, ciascuna serie è osservata in una precisa regione caratteristica dello spettro elettromagnetico, ed in particolare le serie di Lyman ( $n_f = 1$ ) e Balmer ( $n_f = 2$ ) non presentano alcun overlap con altre serie, dato che la distanza energetica tra  $E_1 \simeq -13.60 \text{ eV}$  o  $E_2 \simeq -3.39 \text{ eV}$  ed il successivo stato eccitato supera l'intero range energetico tra quest'ultimo e l'ionization threshold ( $E = 0$ ).

Ricordando che i fotoni nel visibile si trovano nel range  $1.8 \text{ eV} - 3 \text{ eV}$  ( $400 \text{ nm} - 700 \text{ nm}$ ), si trova che la serie di Lyman ( $10 \text{ eV} < E < 10 \text{ eV}$ ) è nell'ultravioletto, la serie di Balmer ( $1.8 \text{ eV} < E < 3.2 \text{ eV}$ ) è nel visibile e quella di Paschen ( $E < 1.5 \text{ eV}$ ) nell'infrarosso.

Come da Eq. 1.8, lo spettro atomico risente di un prefattore  $\mu/m_e$  che determina una debole dipendenza dalla massa del nucleo  $M$ : di conseguenza, miscele di isotopi presenteranno delle duplicazioni di linee spettrali, sebbene energeticamente estremamente vicine. Inoltre, la dipendenza dell'energia da  $Z^2$  può portare a sovrapposizioni parziali degli spettri di elementi diversi: ad esempio, metà delle righe di metà delle serie dell'elio si sovrappongono a quelle dell'idrogeno.

### 1.3.2 Modello di Bohr

Gli spettri atomici furono osservati prima della formulazione della meccanica quantistica, dunque Bohr propose un modello per spiegarli.

Il modello di Bohr assume soltanto che gli elettroni si muovano attorno al nucleo in orbite circolari e che il loro momento angolare sia quantizzato in unità di  $\hbar$ :  $mvr = n\hbar$ , con  $n \in \mathbb{N}_0$ . La circolarità dell'orbita fa sì che la forza coulombiana sia di natura centripeta, ovvero:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad r = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e Z e} = \frac{a_0}{Z} n^2$$

<sup>1</sup>In particolare  $R_{n,\ell}^{[Z]}(r) = Z^{3/2} R_{n,\ell}^{[1]}(rZ)$ , quindi  $P_{n,\ell,m}^{[Z]}(r) = Z P_{n,\ell,m}^{[1]}(rZ)$ .

Si vede dunque che la distanza dell'elettrone dal nucleo è anch'essa quantizzata da  $n$ , ed inoltre dipende da  $Z^{-1}$ . L'energia cinetica e quella potenziale dell'elettrone sono:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a_0} \frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} E_{\text{Ha}} \frac{Z^2}{n^2} \quad U = -\frac{Ze^2}{r^2} = -E_{\text{Ha}} \frac{Z}{n^2}$$

Ciò è consistente col teorema del viriale<sup>2</sup>, e per l'energia dell'elettrone si trova quindi:

$$E = T + U = -\frac{1}{2} E_{\text{Ha}} \frac{Z}{n^2} \equiv E_n$$

Si ha dunque un accordo perfetto con lo spettro energetico osservato. Risulta però errato lo spettro del momento angolare: ad esempio, nel ground state il modello di Bohr richiede un momento angolare pari a  $\hbar$ , mentre un elettrone nello stato 1s ha momento angolare nullo. Ciò è anche evidente considerando che l'elettrone ha una probabilità non-nulla di trovarsi in  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ , ovvero all'interno del nucleo (es.: cattura elettronica), il che sarebbe impossibile se esso fosse dotato di momento angolare non-nullo.

---

<sup>2</sup>Il teorema del viriale stabilisce che, se  $U \propto r^\alpha$ , allora  $\langle T \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle U \rangle$ .