

CAPITOLO 5

LA FORMULAZIONE DI SCHROEDINGER
DELL'ATOMO DI IDROGENO

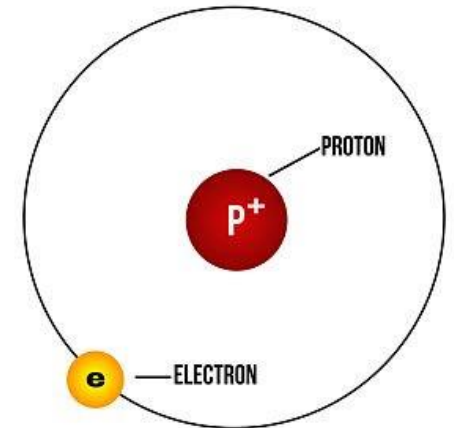
5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

In questo capitolo inizieremo il nostro studio della meccanica quantistica sugli atomi trattando il caso più semplice, l'atomo con un elettrone. Questo è anche il caso più importante.

L'atomo di idrogeno con un elettrone è di importanza storica perché è stato il primo sistema che Schroedinger ha trattato con la sua teoria della meccanica quantistica. Vedremo che gli autovalori previsti dalla teoria per l'atomo di idrogeno concordano con quelli previsti dal modello di Bohr e osservati sperimentalmente. Ciò fornì la prima verifica della teoria di Schroedinger.

L'atomo ad un elettrone è il sistema legato più semplice che si trova in natura. Il sistema è costituito da un nucleo carico positivamente e da un elettrone carico negativamente, che si muovono sotto l'influenza della loro reciproca attrazione di Coulomb e legati insieme da quell'attrazione.



Il carattere tridimensionale del sistema gli consente di avere momento angolare, da cui nascono nuovi interessanti fenomeni di meccanica quantistica.

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

Il fatto che l'atomo ad un elettrone contenga due particelle non presenta alcuna difficoltà, se si utilizza la tecnica della massa ridotta.

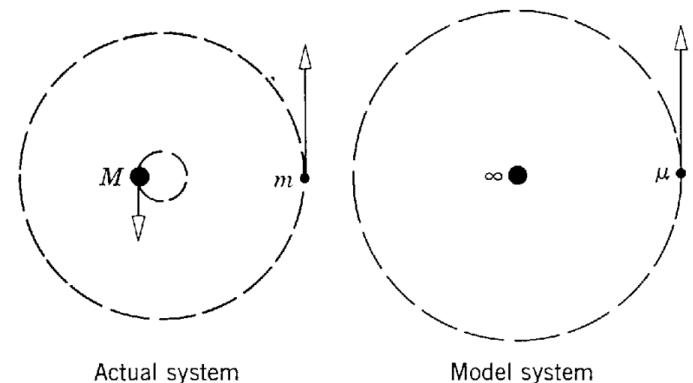
Questa tecnica modella l'atomo reale con un atomo in cui il nucleo ha massa infinita e l'elettrone ha la massa ridotta μ data da:

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

dove m è la massa reale dell'elettrone e M è la massa reale del nucleo.

L'elettrone di massa ridotta si muove attorno al nucleo infinitamente massiccio con la stessa separazione elettrone-nucleo dell'atomo reale.

Poiché il nucleo infinitamente massiccio deve essere completamente stazionario, è necessario trattare solo il moto dell'elettrone di massa ridotta nell'atomo modello, e il problema viene quindi semplificato da uno che coinvolge una coppia di particelle in movimento a uno che coinvolge solo una singola particella in movimento.



5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

Consideriamo quindi un elettrone di massa ridotta che si muove sotto l'influenza del potenziale di Coulomb:

$$V(x, y, z) = -\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

dove x, y, z sono le coordinate rettangolari dell'elettrone di carica $-e$ rispetto al nucleo, che è fissato all'origine. La radice quadrata al denominatore è semplicemente la distanza di separazione elettrone-nucleo r .

La carica del nucleo è $+Ze$ ($Z = 1$ per l'idrogeno neutro, $Z = 2$ per l'elio ionizzato singolarmente, ecc.).

Il potenziale va inserito nell'equazione di Schroedinger non dipendente dal tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

dove $\psi(x, y, z)$ è la parte spaziale dell'autofunzione della particella di massa ridotta μ :

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x,y,z) + V(x,y,z)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

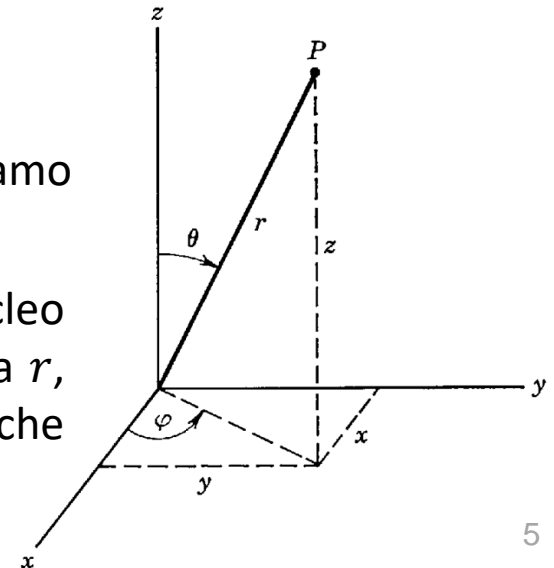
L'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo per il potenziale di Coulomb può essere risolta applicando la tecnica di separazione delle variabili per dividere l'equazione alle derivate parziali in un insieme di tre equazioni differenziali ordinarie, ciascuna delle quali coinvolge una sola coordinata.

Tuttavia, la separazione delle variabili non può essere effettuata quando si utilizzano coordinate cartesiane perché l'energia potenziale di Coulomb è una funzione di tutte e tre di queste coordinate.

Questo problema può essere risolto se riscriviamo l'equazione di Schroedinger in coordinate sferiche.

La posizione P dell'elettrone rispetto al nucleo può essere espressa in termine della distanza r , e dell'angolo polare θ e azimutale φ che specificano l'orientamento dell'asse \overline{OP} .

$$V(x,y,z) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

Quindi in coordinate sferiche il potenziale di Coulomb può essere espresso in funzione di una singola coordinata

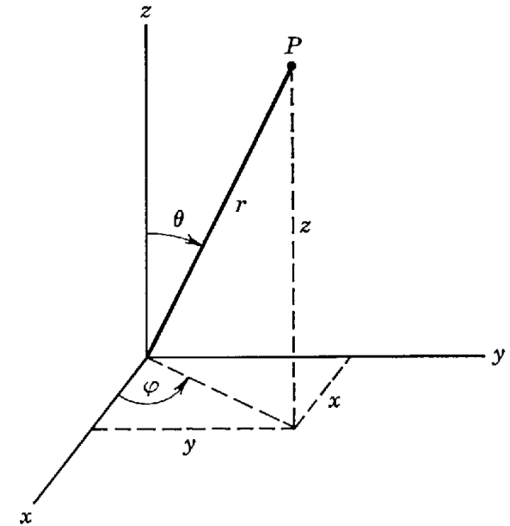
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}:$$

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

La relazione tra le coordinate cartesiane e sferiche è:

$$\begin{cases} x = r \sin\theta \cos\varphi \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ z = r \cos\theta \end{cases}$$

$$V(x, y, z) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



L'operatore Laplaciano lo possiamo esprimere in coordinate sferiche come:

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

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x,y,z) + V(x,y,z)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

Il cambio in coordinate sferiche permette di fattorizzare $\psi(r, \theta, \varphi)$ in tre funzioni, ciascuna dipendente da una variabile:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

L'equazione di Schroedinger in coordinate sferiche sarà:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\theta\frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 R\Theta\Phi}{\partial\varphi^2}\right] + V(r)R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

Eseguiamo le derivate parziali per le singole variabili all'interno dell'operatore Laplaciano:

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\Theta\Phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{R\Phi}{r^2\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) + \frac{R\Theta}{r^2\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right] + V(r)R\Theta\Phi \\ &= ER\Theta\Phi \end{aligned}$$

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\Theta\Phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R\Phi}{r^2 \text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{R\Theta}{r^2 \text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \right] + V(r)R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

Le derivate parziali possiamo scriverle come derivate totali perché agiscono su funzioni a singola variabile. Raccogliamo a fattor comune $r^2 \text{sen}^2\theta$ ai termini in parentesi quadra:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2 \text{sen}^2\theta} \left[\Theta\Phi \text{sen}^2\theta \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + R\Phi \text{sen}\theta \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + R\Theta \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \right] + V(r)R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

Se moltiplichiamo ambo i membri per $-\frac{2\mu r^2 \text{sen}^2\theta}{\hbar^2 R\Theta\Phi}$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -\frac{\text{sen}^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\text{sen}\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2\mu r^2 \text{sen}^2\theta}{\hbar^2} [E - V(r)]$$

Poiché il lato sinistro di questa equazione non dipende da r o θ , mentre il lato destro non dipende da φ , il loro valore comune non può dipendere da nessuna di queste variabili.

Il valore comune deve quindi essere una costante, che troveremo conveniente designare come $-m_l^2$.

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -\frac{\text{sen}^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\text{sen} \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2\mu r^2 \text{sen}^2 \theta}{\hbar^2} [E - V(r)]$$

Otteniamo così due equazioni ponendo ciascun membro uguale a questa costante:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -m_l^2 \Phi$$

$$-\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{1}{\Theta \text{sen} \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = -\frac{m_l^2}{\text{sen}^2 \theta}$$

Risolviamo la prima equazione, la cui soluzione è l'esponenziale complesso:

$$\Phi(\varphi) = e^{im_l \varphi}$$

Richiediamo che la funzione $\Phi(\varphi)$ sia a valore singolo e questa richiesta coinvolge gli angoli azimutali $\varphi = 0$ e $\varphi = 2\pi$ che in realtà sono lo stesso angolo. Pertanto, dobbiamo richiedere che $\Phi(\varphi)$ abbia lo stesso valore in $\varphi = 0$ e in $\varphi = 2\pi$, cioè

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi)$$

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$\Phi(\varphi) = e^{im_l\varphi}$$

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi)$$

ovvero:

$$e^{im_l 0} = e^{im_l 2\pi}$$

che riscriviamo come:

$$1 = \cos(m_l 2\pi) + i \operatorname{sen} m_l 2\pi$$

che è soddisfatta se e solo se:

$$|m_l| = 0, 1, 2, 3 \dots$$

ovvero m_l deve essere un intero positivo o negativo.

Consideriamo la seconda equazione:

$$-\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{1}{\Theta \operatorname{sen} \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = -\frac{m_l^2}{\operatorname{sen}^2 \theta}$$

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$-\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = -\frac{m_l^2}{\sin^2\theta}$$

Separiamo i termini che dipendono da R da quelli che dipendono da Θ :

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = -\frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2}{\sin^2\theta}$$

È conveniente esprimere la costante comune come $l(l + 1)$ ed ottenere due equazioni differenziali da risolvere:

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2\theta} = l(l + 1)\Theta$$
$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)]R = l(l + 1) \frac{R}{r^2}$$

La risoluzione di queste due equazioni è riportata nell' APPENDICE N del libro di testo "R. M. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics Of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, And Particles, 2nd Ed (1985)*".

Qui ci limitiamo a riportare i risultati.

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2\theta} = l(l+1)\Theta$$

Le soluzioni della prima equazione sono polinomi di Legendre in seno e coseno $P_l(\cos\theta)$ e l e m_l sono numeri interi:

$$\Theta_{l,m_l}(\theta) = \sin^{|m_l|} \theta P_{l,m_l}(\cos\theta)$$

e quelle accettabili devono soddisfare la seguente condizione su l :

$$l = |m_l|, |m_l| + 1, |m_l| + 2, |m_l| + 3 \dots$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)]R = l(l+1) \frac{R}{r^2}$$

L'equazione differenziale in R determina gli autovalori dell'energia E :

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.1 Soluzione dell'equazione di Schroedinger

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^22\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

con la condizione su n :

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots$$

Uno dei risultati importanti della teoria di Schroedinger dell'atomo con un elettrone è proprio la previsione dei valori consentiti dell'energia totale degli stati legati dell'atomo.

Confrontando questa previsione per gli autovalori con le previsioni del modello di Bohr ([CAPITOLO 4, Slide 48](#)), troviamo che da entrambe le trattazioni convergono verso lo stesso risultato, già visto essere in ottimo accordo con l'esperimento.

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^22\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

La derivazione di Schroedinger fornì la prima verifica convincente della sua teoria della meccanica quantistica.

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.2 Autovalori, numeri quantici e degenerazione

Sebbene gli autovalori dell'energia di atomo ad un elettrone dipendano solo dal numero quantico n , le autofunzioni dipendono da tutti e tre i numeri quantici n, l, m_l .

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^22\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Il fatto che emergano tre numeri quantici è una conseguenza del fatto che l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo contiene tre variabili indipendenti, una per ciascuna coordinata spaziale.

Riunendo insieme le condizioni che soddisfano i numeri quantici, abbiamo:

$$|m_l| = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$l = |m_l|, |m_l| + 1, |m_l| + 2, |m_l| + 3 \dots$$

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots$$

Queste condizioni sono spesso espresse più convenientemente come:

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

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

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, l$$

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.2 Autovalori, numeri quantici e degenerazione

A causa del suo ruolo nello specificare l'energia totale dell'atomo, n è talvolta chiamato numero quantico principale.

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3 \dots \\l &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 \\m_l &= -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, l\end{aligned}$$

Poiché il momento angolare azimutale, o orbitale, dell'atomo dipende da l , come vedremo presto, l è talvolta chiamato numero quantico azimutale.

Vedremo anche che se l'atomo si trova in un campo magnetico esterno c'è una dipendenza della sua energia da m_l . Di conseguenza, m_l è talvolta chiamato numero quantico magnetico.

Le condizioni di sopra rendono evidente che per un dato valore di n ci sono generalmente diversi possibili valori di l e m_l .

Poiché la forma delle autofunzioni dipende da tutti e tre i numeri quantici, è evidente che ci saranno situazioni in cui due o più autofunzioni completamente diverse corrispondono esattamente allo stesso autovalore E .

Poiché le autofunzioni descrivono il comportamento dell'atomo, è chiaro che si possono avere stati dal comportamento completamente diverso che tuttavia hanno la stessa energia totale.

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.2 Autovalori, numeri quantici e degenerazione

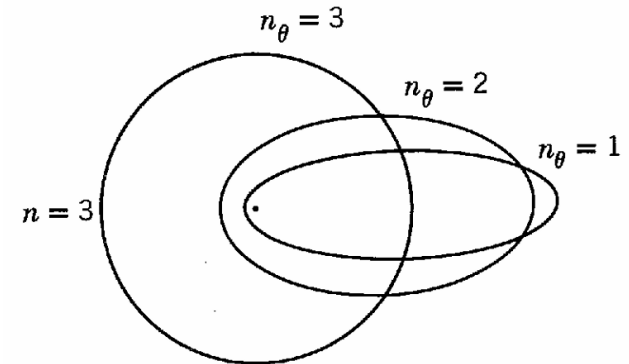
In fisica la parola usata per caratterizzare questo fenomeno è **degenerazione**, e le autofunzioni corrispondenti allo stesso autovalore si dicono degeneri.

Il concetto di degenerazione l'abbiamo già incontrato nella discussione delle orbite ellittiche dell'atomo di Bohr-Sommerfeld, nel quale abbiamo indicato che l'energia totale dell'atomo è indipendente dal semiasse minore dell'ellisse.

Quindi, l'atomo può avere stati dal comportamento molto diverso, cioè con l'elettrone che viaggia su orbite ellittiche molto diverse, che tuttavia hanno la stessa energia totale.

La degenerazione l è una conseguenza della particolare forma della dipendenza r del potenziale di Coulomb. Quindi la degenerazione rispetto a l viene rimossa se si cambia la forma della dipendenza r del potenziale.

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3 \dots \\l &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 \\m_l &= -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, l\end{aligned}$$



$$E = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2a}$$

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.2 Autovalori, numeri quantici e degenerazione

Vedremo successivamente che in un campo magnetico esterno la degenerazione rispetto a m_l viene eliminata e l'atomo ha livelli energetici diversi per diversi valori di m_l .

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

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

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, l$$

Dalle relazioni scritte prima è facile vedere quante autofunzioni degeneri ci sono, per un atomo isolato ad un elettrone, che corrispondono a un particolare autovalore E .

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m_l	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2
Number of degenerate eigenfunctions for each l	1	1	3	1	3	5
Number of degenerate eigenfunctions for each n	1	4		9		

1. Per ogni valore di n , ci sono n possibili valori di l .
2. Per ogni valore di l , ci sono $(2l + 1)$ possibili valori di m_l .
3. Per ogni valore di n , ci sono un totale di n^2 autofunzioni degeneri.

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.3 Momento angolare orbitale

Nel corso di Istituzioni di Fisica Teorica I, avete visto che considerando un elettrone nel suo movimento “orbitale” attorno al nucleo, la relazione tra il numero quantico m_l e la componente z del momento angolare è:

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3 \dots \\l &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 \\m_l &= -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, l\end{aligned}$$

$$L_z = m_l \hbar$$

e la relazione tra il numero quantico l con il modulo L del momento angolare è:

$$L = \sqrt{l(l + 1)} \hbar$$

Continuando il nostro studio della fisica quantistica, vedremo che le relazioni del momento angolare sono estremamente importanti nello studio di tutti gli atomi (e nuclei).

La ragione fondamentale è che nella maggior parte dei casi la componente z e il modulo del momento angolare delle particelle nei sistemi microscopici rimangono costanti.

5.1 L'ATOMO A SINGOLO ELETTRONE

5.1.3 Momento angolare orbitale

Scopriremo che, di tutte le quantità che possono essere usate per descrivere gli atomi (e i nuclei), il momento angolare e l'energia totale sono quasi le uniche che rimangono costanti.

Per questo motivo, la maggior parte degli esperimenti su tali sistemi implicano la misurazione del momento angolare e dell'energia totale.

Pertanto, la meccanica quantistica deve essere in grado di fare previsioni sul momento angolare, così come sull'energia totale.

Un altro parallelismo è che L_z , L e E sono quantizzati.

La quantizzazione del momento angolare è certamente importante tanto quanto la quantizzazione dell'energia. Naturalmente, il momento angolare è la quantità dinamica che distingue i sistemi tridimensionali reali dalle idealizzazioni unidimensionali in cui non ha significato.

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3 \dots \\l &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 \\m_l &= -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, l\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}L_z &= m_l \hbar \\L &= \sqrt{l(l + 1)} \hbar\end{aligned}$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.1 Il magnetone di Bohr

Consideriamo un elettrone di massa m e carica $-e$ che si muove con velocità di modulo v su un'orbita circolare di Bohr di raggio r , come illustrato in Figura.

La carica che circola in un circuito corrente una corrente di modulo pari a:

$$i = \frac{e}{T}$$

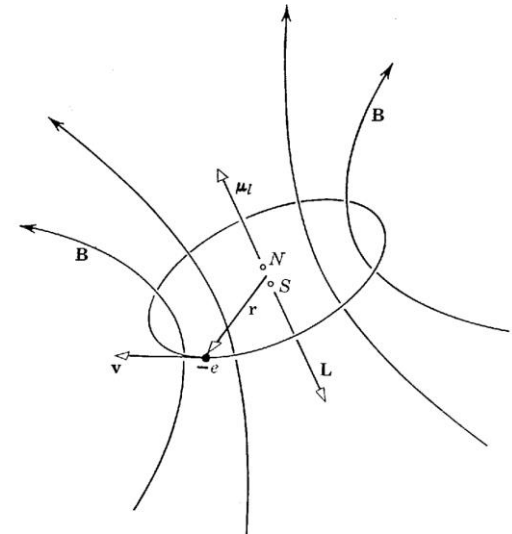
dove T è il periodo orbitale dell'elettrone.

Esprimendo la velocità v come rapporto tra la circonferenza del circuito e il periodo T per percorrerla, abbiamo che:

$$T = \frac{2\pi r}{v}$$

allora la corrente sarà:

$$i = \frac{ev}{2\pi r}$$



5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.1 Il magnetone di Bohr

Nella teoria elettromagnetica classica, si dimostra che una tale spira produce un campo magnetico che, a grandi distanze dalla spira, è uguale a quello di un dipolo magnetico situato al centro della spira e orientato perpendicolarmente al suo piano.

Per una corrente i in una spira di area A , il modulo del momento di dipolo magnetico orbitale $\vec{\mu}_l$ è:

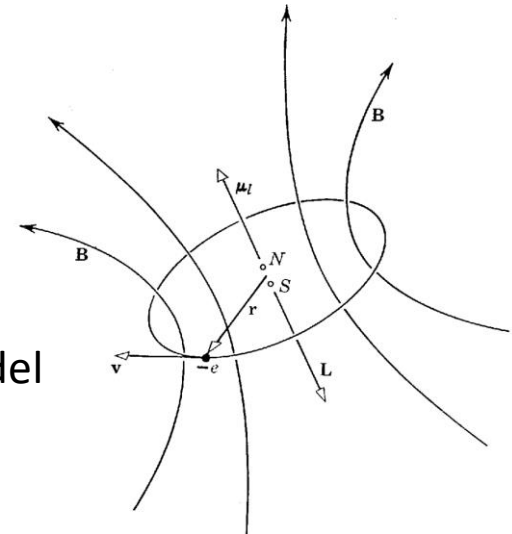
$$\mu_l = iA$$

e la direzione è perpendicolare al piano dell'orbita, nel verso indicato in Figura.

La Figura mostra anche il campo magnetico prodotto dal circuito di corrente. Poiché l'elettrone ha carica negativa, il suo momento dipolo magnetico $\vec{\mu}_l$ è antiparallelo al suo momento angolare orbitale L , il cui modulo è dato da:

$$L = mvr$$

e la direzione è quella indicata in Figura.



5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.1 Il magnetone di Bohr

Combinando queste due espressioni:

$$\mu_l = iA = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{evr}{2}$$

$$i = \frac{ev}{2\pi r}$$

$$\mu_l = iA$$

Se valutiamo il rapporto:

$$\frac{\mu_l}{L} = \frac{evr}{2mvr} = \frac{e}{2m}$$

$$L = mvr$$

Vediamo che il rapporto tra la grandezza μ_l del momento di dipolo magnetico orbitale e il momento angolare orbitale L dell'elettrone è una combinazione di costanti universali.

Si è soliti scrivere questo rapporto come:

$$\frac{\mu_l}{L} = \frac{g_l \mu_b}{\hbar}$$

$$\text{con } \mu_b = \frac{e\hbar}{2m} = 0.97 \cdot 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.1 Il magnetone di Bohr

$$\frac{\mu_l}{L} = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} \quad \text{con} \quad \mu_b = \frac{e\hbar}{2m}$$

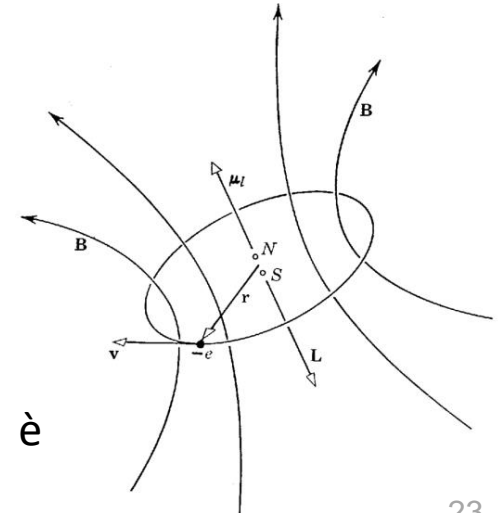
La quantità μ_b costituisce un'unità naturale per la misurazione dei momenti di dipolo magnetico atomico ed è chiamata **magnetone di Bohr**.

La quantità g_l è chiamata fattore-g orbitale. In questa prima definizione $g_l = 1$. Essa viene introdotta, anche se qui appare ridondante, per preservare la simmetria con le equazioni che svilupperemo più avanti trattando casi con fattori-g diversi da uno.

In termini di queste quantità, possiamo riscrivere l'ultima equazione in termini vettoriali che specifica sia il modulo di $\vec{\mu}_l$ che la sua direzione rispetto a \vec{L} :

$$\vec{\mu}_l = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} \vec{L}$$

Il segno meno riflette il fatto che il vettore $\vec{\mu}_l$ è antiparallelo al vettore \vec{L} .



5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.1 Il magnetone di Bohr

$$\frac{\mu_l}{L} = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} \quad \text{con} \quad \mu_b = \frac{e\hbar}{2m}$$

Il rapporto $\frac{\mu_l}{L}$ non dipende dalla dimensione dell'orbita o dalla frequenza orbitale.

Il fatto che questo rapporto sia completamente indipendente dai dettagli dell'orbita suggerisce che il suo valore potrebbe non dipendere dai dettagli della teoria meccanica utilizzata per valutarlo, e in realtà è così.

Quindi estendiamo queste relazioni anche in meccanica quantistica senza rifare i calcoli (che per rigore scientifico andrebbero esplicitati).

Ammettendo ciò, le medesime espressioni in meccanica quantistica sono:

$$\mu_l = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} L = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} \sqrt{l(l+1)} \hbar = g_l \mu_b \sqrt{l(l+1)}$$

e:

$$\mu_{l_z} = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} L_z = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} m_l \hbar = -g_l \mu_b m_l$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.2 La precessione di Larmor

Riprendiamo i concetti di Fisica classica relativi al comportamento di un dipolo magnetico di momento $\vec{\mu}_l$ quando è immerso in un campo magnetico \vec{B} .

Nella teoria elettromagnetica classica si mostra che il dipolo subirà un momento torcente:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_l \times \vec{B}$$

che tenderà ad allineare il dipolo con il campo e che, associata a questo momento, esiste un'energia potenziale di orientamento:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B}$$

Se un sistema costituito da un momento di dipolo magnetico $\vec{\mu}_l$ in un campo magnetico \vec{B} , non ha modo di dissipare energia, l'energia potenziale di orientamento ΔE del sistema deve rimanere costante.

In queste circostanze, $\vec{\mu}_l$ non può allinearsi con \vec{B} .

Il risultato è che $\vec{\mu}_l$ darà origine ad un moto di precessione attorno a \vec{B} in modo tale che l'angolo tra questi due vettori rimanga costante e che i moduli di entrambi i vettori rimangano costanti.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.2 La precessione di Larmor

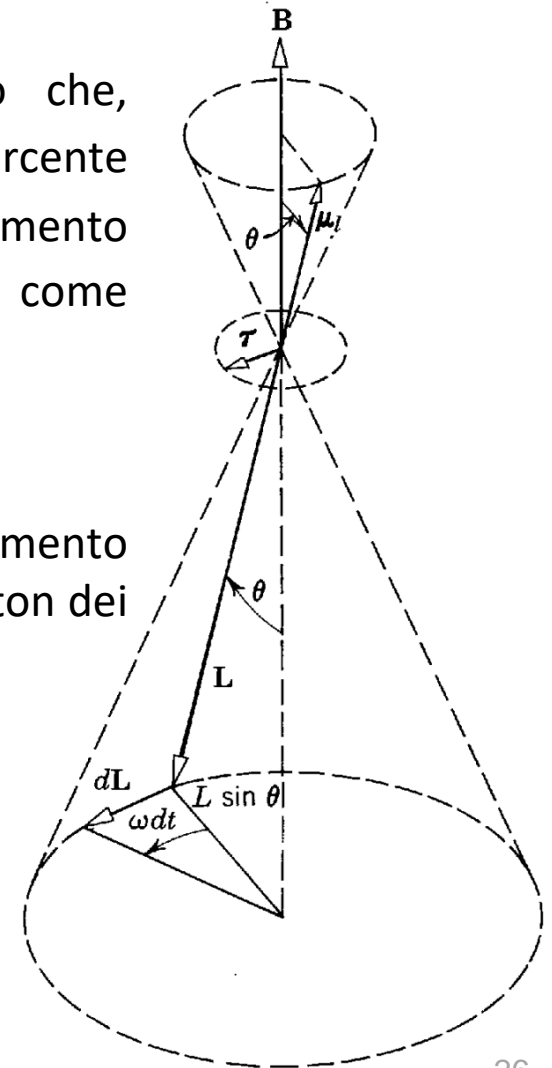
Il moto di precessione è una conseguenza del fatto che, considerando $\vec{\mu}_l = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} \vec{L}$ e $\vec{\tau} = \vec{\mu}_l \times \vec{B}$, il momento torcente $\vec{\tau}$ agente sul dipolo è sempre perpendicolare al suo momento angolare \vec{L} , in completa analogia al caso di una trottola, come mostrato in Figura.

$$\text{Quindi, } \vec{\tau} = \vec{\mu}_l \times \vec{B} = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} \vec{L} \times \vec{B}$$

Il momento torcente porterà ad una variazione $d\vec{L}$ del momento angolare nell'intervallo di tempo dt , secondo la legge di Newton dei corpi rigidi rotanti:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau}$$

La variazione $d\vec{L}$ causa un moto di precessione di \vec{L} con un angolo ωdt , dove ω è la frequenza del moto di precessione.



5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.2 La precessione di Larmor

Dalla Figura, è facile verificare che:

$$dL = (L \sin \theta) \omega dt$$

da cui:

$$L \omega \sin \theta = \frac{dL}{dt} = \tau$$

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau}$$

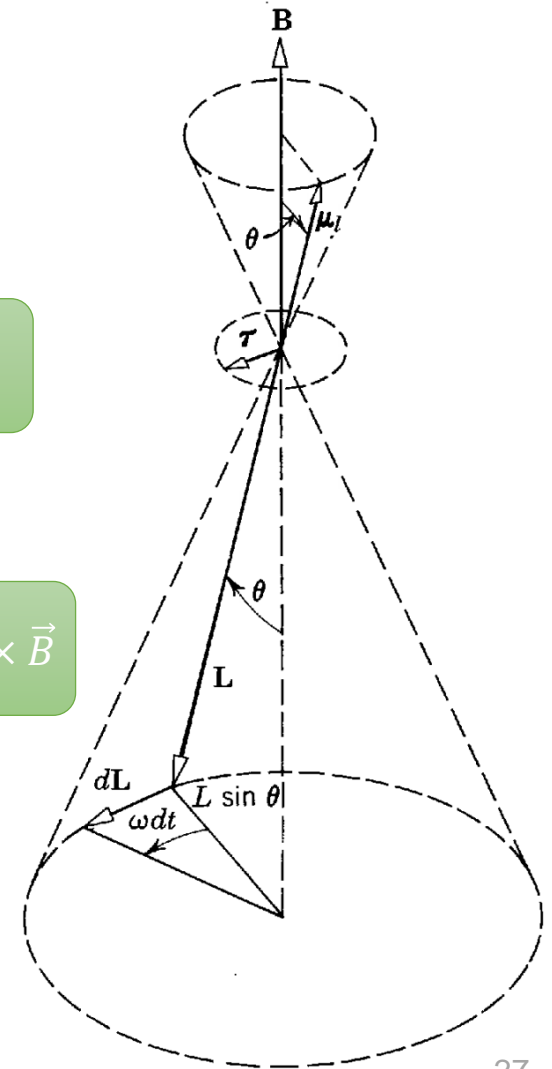
Sostituiamo il modulo di τ :

$$L \omega \sin \theta = \frac{dL}{dt} = \tau = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} L B \sin \theta$$

$$\vec{\tau} = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} \vec{L} \times \vec{B}$$

da cui ricaviamo la frequenza angolare di precessione di $\vec{\mu}_l$ attorno a \vec{B} , ovvero:

$$\omega = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} B$$



5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.2 La precessione di Larmor

$$\omega = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} B$$

che possiamo estendere in notazione vettoriale:

$$\vec{\omega} = \frac{g_l \mu_b}{\hbar} \vec{B}$$

Questo fenomeno è noto come **precessione di Larmor** e $\vec{\omega}$ è detta frequenza di Larmor.

Se il campo magnetico applicato è uniforme nello spazio, non ci sarà alcuna forza traslazionale netta che agisce sul dipolo magnetico (anche se c'è certamente un momento torcente).

Ma se il campo non è uniforme, ci sarà, oltre al momento torcente, anche una tale forza traslazionale.

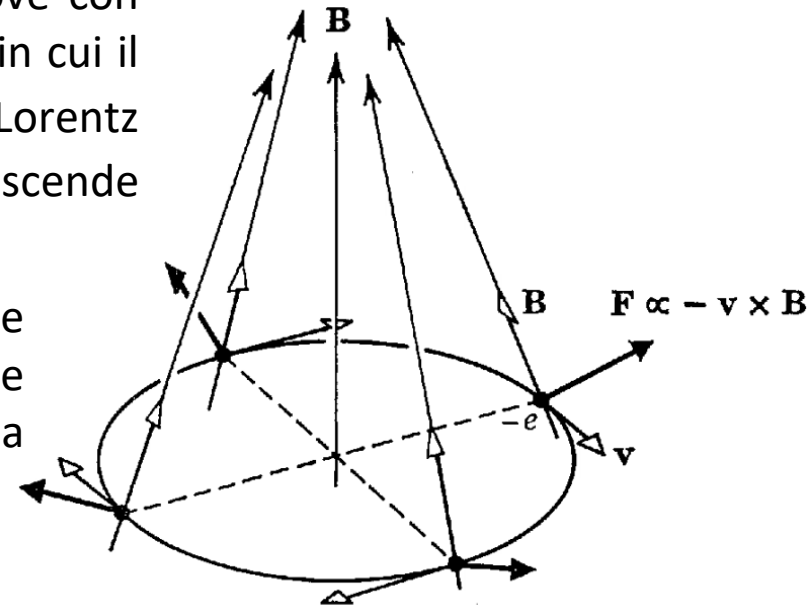
La situazione è schematizzata in Figura.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.2 La precessione di Larmor

Questa figura mostra che un elettrone che si muove con velocità \vec{v} lungo un'orbita circolare, in una regione in cui il campo \vec{B} è convergente, risentirà della Forza di Lorentz proporzionale a $-\vec{v} \times \vec{B}$, dove il segno meno discende dalla carica negativa dell'elettrone.

Indipendentemente dalla posizione dell'elettrone nell'orbita, questa forza ha una componente radiale diretta verso l'esterno e una componente nella direzione verso la quale B diventa più intenso.



Integrando lungo l'intera orbita, la componente radiale si annulla e la forza media è in quest'ultima direzione (verso l'alto).

Utilizzando questa descrizione qualitativa, non è difficile dimostrare che partendo dalla relazione tra forza e energia $E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B}$, ovvero:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}E = \vec{\nabla}(\vec{\mu}_l \cdot \vec{B})$$

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}E_p$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.2 La precessione di Larmor

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}E = \vec{\nabla}(\vec{\mu}_l \cdot \vec{B})$$

e considerando quanto detto prima che la forza media ha componente solo lungo \vec{z} , ovvero l'asse delle coordinate nella direzione in cui aumenta l'intensità del campo \vec{B} , quindi:

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z} (\mu_{l_z} B_z)$$

ovvero:

$$F_z = \frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_{l_z}$$

e $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ è la rapidità con cui aumenta \vec{B} .

Concludiamo che un dipolo magnetico immerso in un campo magnetico non uniforme subisce sia un momento di torsione, che causerà la precessione, che una forza, che causerà uno spostamento.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.3 L'esperienza di Stern-Gerlach e lo spin dell'elettrone

Nel 1922 Stern e Gerlach misurarono i possibili valori del momento di dipolo magnetico per gli atomi di argento immergendo un fascio di questi atomi attraverso un campo magnetico non uniforme.

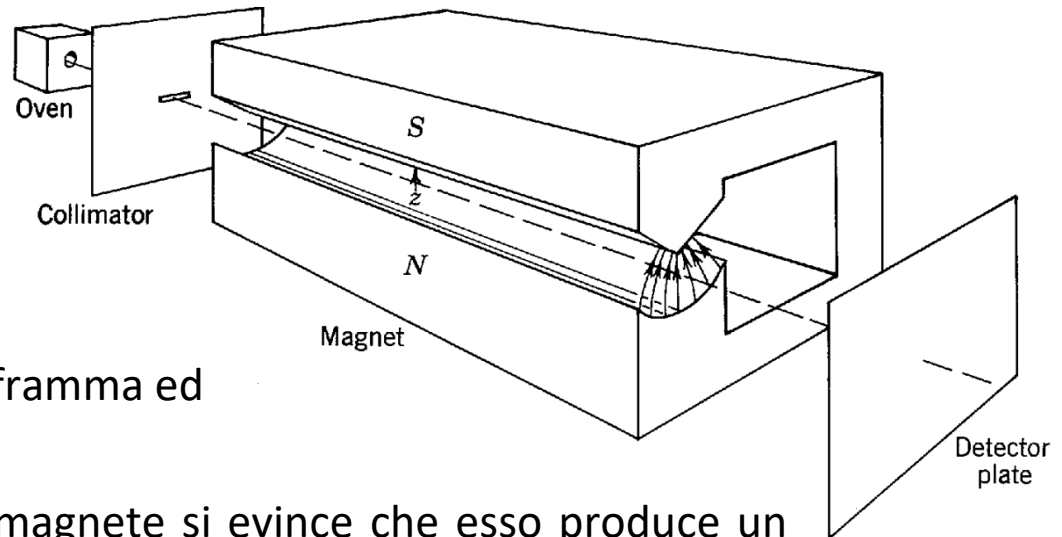
Un disegno del loro apparato è mostrato in Figura.

Un fascio di atomi neutri viene generato facendo evaporare l'argento in un forno.

Il fascio viene collimato da un diaframma ed entra in un magnete.

Dalla sezione trasversale del magnete si evince che esso produce un campo che aumenta di intensità nella direzione \vec{z} definita in Figura, che è anche la direzione del campo magnetico stesso.

Poiché gli atomi sono complessivamente neutri, l'unica forza netta che agisce su di essi è la forza \vec{F}_z che è proporzionale a μ_{l_z} .



$$F_z = \frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_{l_z}$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

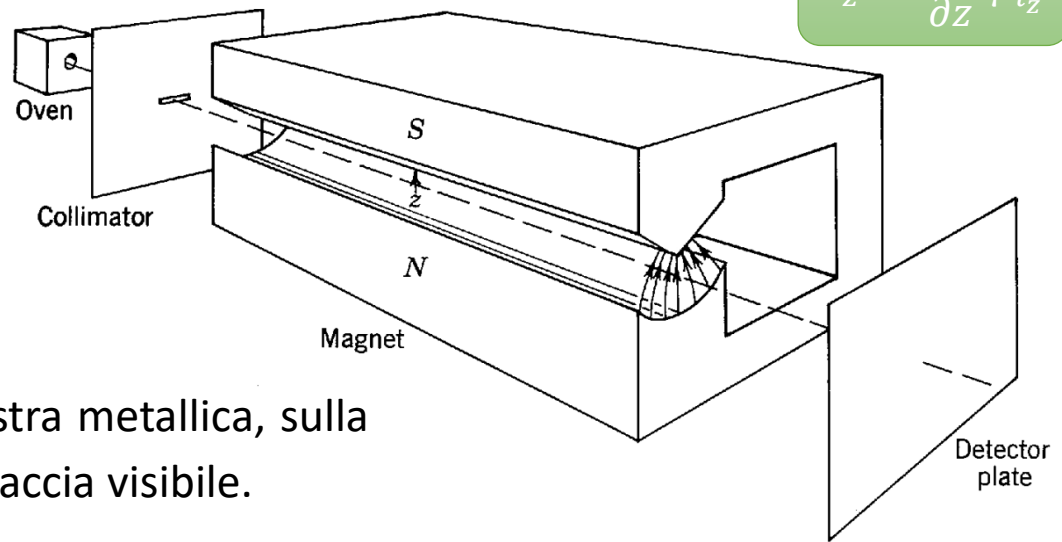
5.2.3 L'esperienza di Stern-Gerlach e lo spin dell'elettrone

Poiché la forza che agisce su ciascun atomo del fascio è proporzionale al suo valore di μ_{l_z} , ogni atomo viene deviato nel passare attraverso il campo magnetico di una quantità proporzionale a μ_{l_z} .

Gli atomi deflessi colpiscono una lastra metallica, sulla quale si addensano e lasciano una traccia visibile.

Se il vettore del momento magnetico orbitale dell'atomo ha modulo pari a μ_l , allora nella fisica classica la componente z pari a μ_{l_z} di questa quantità può avere qualsiasi valore da $-\mu_l$ a $+\mu_l$.

La ragione è che classicamente l'atomo può avere qualsiasi orientamento rispetto all'asse z , e quindi questo sarà vero anche per il suo momento angolare orbitale e il suo momento di dipolo magnetico.

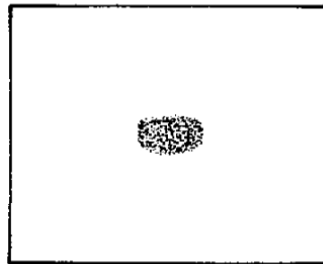


$$F_z = \frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_{l_z}$$

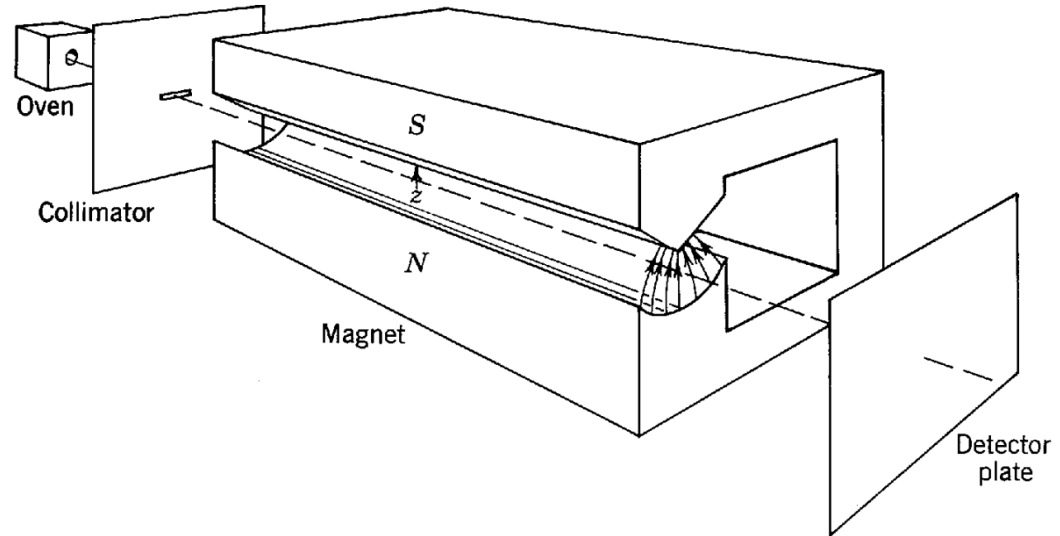
5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.3 L'esperienza di Stern-Gerlach e lo spin dell'elettrone

Pertanto, la previsione classica è che il fascio deflesso si diffonda su una banda continua, corrispondente ad una distribuzione continua di valori di μ_{l_z} .



Classically predicted



Le previsioni della meccanica quantistica, sono che μ_{l_z} può avere solo valori discreti in relazione ai valori assunti da m_l :

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, +l$$

$$\mu_{l_z} = -g_l \mu_b m_l$$

La previsione della meccanica quantistica è che il raggio sia deflesso in un numero discreto di componenti.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

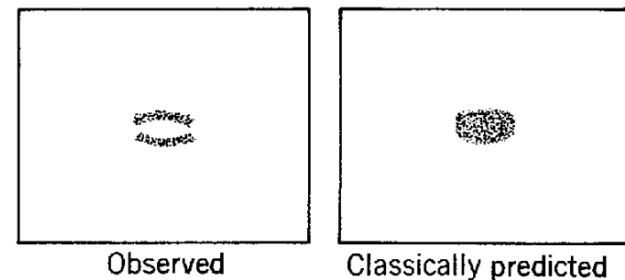
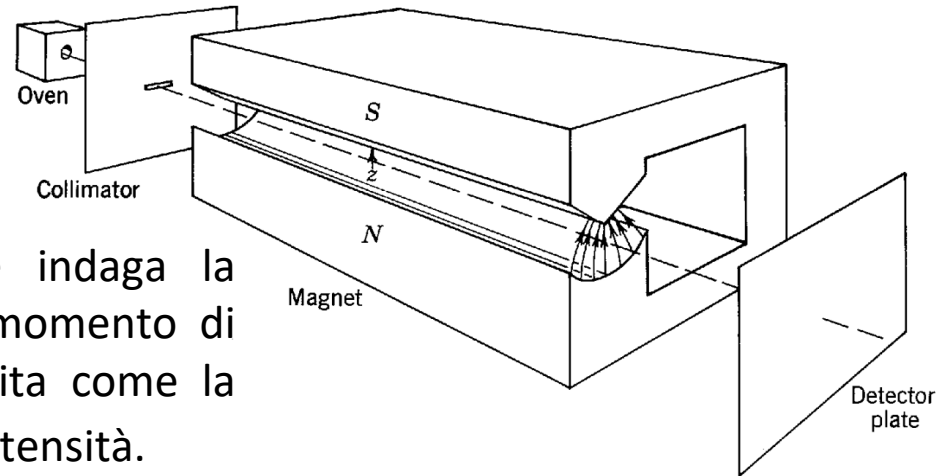
5.2.3 L'esperienza di Stern-Gerlach e lo spin dell'elettrone

Inoltre, la meccanica quantistica prevede che ciò accada qualunque sia l'orientamento del magnete.

Il magnete agisce cioè essenzialmente come uno strumento di misura che indaga la quantizzazione della componente del momento di dipolo magnetico lungo l'asse z , definita come la direzione in cui il campo \vec{B} aumenta di intensità.

Stern e Gerlach scoprirono che il fascio di atomi d'argento è diviso in due componenti discrete, una componente distribuita nel verso positivo di \vec{z} e l'altra nel verso negativo di \vec{z} .

La Figura mostra il tipo di pattern osservato sulla piastra di rilevamento, assieme alla previsione classica che non fu osservata.



Stern e Gerlach verificarono che questo splitting era indipendente dalla scelta della direzione di \vec{z} .

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.3 L'esperimento di Stern-Gerlach e lo spin dell'elettrone

L'esperimento fu ripetuto utilizzando diverse altre specie di atomi, e in ciascun caso esaminato si scoprì che il raggio deflesso è diviso in due, o più, componenti discrete.

I risultati sono, qualitativamente, una prova sperimentale molto diretta della quantizzazione della componente z dei momenti di dipolo magnetico degli atomi e, quindi, dei loro momenti angolari. In altre parole, gli esperimenti hanno dimostrato che l'orientamento degli atomi nello spazio è quantizzato. Il fenomeno è chiamato quantizzazione spaziale.

I risultati dell'esperimento Stern-Gerlach non erano però quantitativamente in accordo con la previsione della meccanica quantistica, ovvero $\mu_{l_z} = -g_l \mu_b m_l$ con $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, +l$ corrispondente ad un numero di valori possibili per m_l pari a $(2l + 1)$.

Poiché l è un numero intero, m_l sarà sempre un numero dispari.

Inoltre, per qualsiasi valore di l uno dei possibili valori di m_l sarà sempre zero. Quindi il fatto che il fascio di atomi d'argento sia diviso solo in due componenti, entrambi deviati, indica che qualcosa non va nella teoria dell'atomo di Schroedinger.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.3 L'esperimento di Stern-Gerlach e lo spin dell'elettrone

In realtà, la teoria non era sbagliata, era solo incompleta.

Ciò fu dimostrato più chiaramente da un esperimento eseguito nel 1927 da Phipps e Taylor, che utilizzarono la tecnica Stern-Gerlach su un fascio di atomi di idrogeno.

L'esperimento è particolarmente significativo perché gli atomi contengono un singolo elettrone; quindi, la teoria che abbiamo sviluppato fornisce previsioni inequivocabili.

Poiché gli atomi nel fascio si trovano nel loro stato fondamentale a causa della temperatura relativamente bassa del forno, la teoria prevede che l abbia il valore $l = 0$.

Ne segue che c'è solo un possibile valore di m_l , vale a dire $m_l = 0$, e ci aspettiamo quindi che il raggio non sia deviato dal campo magnetico poiché $\mu_{l_z} = 0$.

Tuttavia, Phipps e Taylor scoprirono che il raggio di atomi di idrogeno veniva deflesso in due componenti perfettamente simmetriche tra di loro.

Quindi nell'atomo c'è sicuramente un momento di dipolo magnetico che finora non abbiamo considerato.

La prima ipotesi fu associarlo ad un momento di dipolo magnetico associato al movimento delle cariche nel nucleo.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.3 L'esperimento di Stern-Gerlach e lo spin dell'elettrone

Il modulo di un tale momento di dipolo magnetico sarebbe dell'ordine di $\frac{e\hbar}{2M}$, dove M è la massa di un protone.

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

Tuttavia, il momento di dipolo magnetico misurato sperimentalmente dalla dimensione del gap spaziale tra le due parti deflesse restituiva $\mu_b \approx \frac{e\hbar}{2m}$, dove m è la massa di un elettrone, che è circa 2000 volte più grande.

Pertanto, il nucleo non può essere responsabile del momento di dipolo magnetico osservato. La sua fonte deve essere l'elettrone.

Ciò ci porta ad alcune ipotesi ragionevoli. Dobbiamo assumere che un elettrone abbia un momento di dipolo magnetico intrinseco $\vec{\mu}_s$, dovuto al fatto che ha un momento angolare intrinseco \vec{S} chiamato **spin**.

Da un punto di vista classico, possiamo pensare, almeno grossolanamente, ad un dipolo magnetico associato alla sua carica rotante.

Assumiamo anche che il modulo di \vec{S} e della componente z , S_z , siano legati a due numeri quantici, s e m_s , mediante relazioni di quantizzazione identiche a quelle del momento angolare orbitale:

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.3 L'esperimento di Stern-Gerlach e lo spin dell'elettrone

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$$S_z = m_s\hbar$$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$L_z = m_l\hbar$$

Assumiamo inoltre che la relazione tra il momento di dipolo magnetico di spin e il momento angolare di spin sia della stessa forma della relazione per il caso orbitale, ovvero:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s\mu_b}{\hbar}\vec{S}$$

$$\mu_{s_z} = -g_s\mu_b m_s$$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{g_l\mu_b}{\hbar}\vec{L}$$

$$\mu_{l_z} = -g_l\mu_b m_l$$

La quantità g_s è chiamata fattore di spin.

Dall'osservazione sperimentale che il fascio di atomi di idrogeno è diviso in due componenti deflessi simmetricamente, risulta che μ_{s_z} può assumere solo due valori, uguali in modulo ma opposti in segno.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.3 L'esperimento di Stern-Gerlach e lo spin dell'elettrone

Se facciamo l'ipotesi finale che i possibili valori di m_s differiscono di uno e vanno da $-s$ a $+s$, come è vero per i numeri quantici m_l e l per il momento angolare orbitale, allora possiamo concludere che i due possibili valori di m_s sono:

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

e che s ha il valore singolo $s = \frac{1}{2}$

Misurando la separazione del fascio di atomi di idrogeno sulla lastra, è possibile valutare la forza complessiva \bar{F}_z che risentono gli elettroni mentre attraversano il campo magnetico.

Per analogia con $\bar{F}_z = \frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_{l_z}$, questa forza sarà pari a $\bar{F}_z = \frac{\partial B_z}{\partial z} \mu_{m_z} = -\frac{\partial B_z}{\partial z} g_s \mu_b m_s$.

Poiché μ_b è noto e $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ può essere misurato, gli esperimenti determinarono $g_s m_s$.

Entro la loro accuratezza, riscontrarono che $g_s m_s = \pm 1$.

Poiché abbiamo concluso che $m_s = \pm \frac{1}{2}$, ciò implica che:

$$g_s = 2$$

Queste conclusioni furono confermate da altri esperimenti.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.4 L'interazione spin-orbita

Studiamo ora una delle conseguenze più importanti derivanti dall'aver introdotto lo spin, ovvero l'interazione tra il momento di dipolo magnetico di spin di un elettrone e il campo magnetico interno di un atomo a singolo elettrone.

Poiché il campo magnetico interno è correlato al momento angolare orbitale dell'elettrone, questa è chiamata **interazione spin-orbita**.

Si tratta di un'interazione relativamente debole che è responsabile, in parte, della struttura fine degli stati eccitati degli atomi a singolo elettrone.

L'interazione spin-orbita si verifica anche negli atomi a più elettroni, ma in tali atomi è ragionevolmente più forte perché i campi magnetici interni sono molto forti.

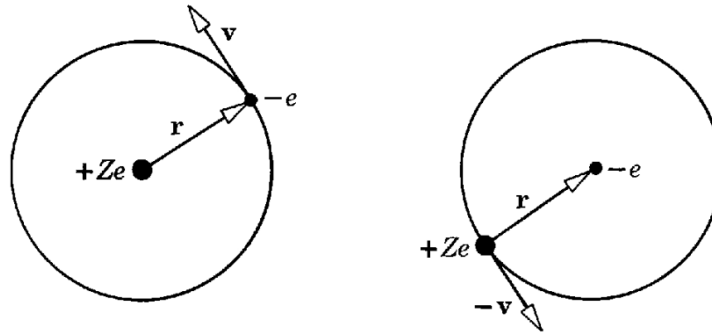
L'origine del campo magnetico interno a cui è soggetto un elettrone che si muove attorno ad un nucleo di un atomo a singolo elettrone è facile da capire se consideriamo il movimento del nucleo dal punto di vista dell'elettrone.

Infatti, in un sistema di riferimento fissato sull'elettrone, il nucleo carico si muove attorno all'elettrone e l'elettrone si trova, in effetti, all'interno di un circuito di corrente che produce il campo magnetico.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.4 L'interazione spin-orbita

Entrambi i moti visti dai due sistemi di riferimento diversi sono illustrati in Figura.



Per rendere il ragionamento quantitativo, notiamo che il nucleo carico che si muove con velocità $-\vec{v}$ genera un elemento di corrente \vec{j} su tratto unitario $\Delta x = 1$ pari a:

$$\vec{j} = \frac{Ze}{\Delta t} = -\frac{Ze}{\frac{\Delta x}{v}} = -Ze\vec{v}$$

Secondo la legge di Ampere, questo produce un campo magnetico \vec{B} pari a:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 \vec{j} \times \vec{r}}{4\pi r^3} = -\frac{Ze\mu_0 \vec{v} \times \vec{r}}{4\pi r^3}$$

con il termine $\frac{\vec{r}}{r}$ versore diretto nella direzione radiale che garantisce a \vec{B} la giusta direzione.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.4 L'interazione spin-orbita

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 \vec{J} \times \vec{r}}{4\pi r^3} = -\frac{Ze\mu_0 \vec{v} \times \vec{r}}{4\pi r^3}$$

E' conveniente esprimerlo in termini di campo elettrico \vec{E} che agisce sull'elettrone. Secondo la legge di Coulomb:

$$\vec{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3}$$

Unendo le due espressioni si ottiene:

$$\vec{B} = -\epsilon_0\mu_0 \vec{v} \times \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}$$

dove si è usata la relazione di Maxwell $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}}$.

\vec{B} è il campo magnetico a cui è soggetto l'elettrone quando si muove con velocità \vec{v} attorno al nucleo, e quindi derivante dal campo elettrico \vec{E} che il nucleo esercita su di esso.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.4 L'interazione spin-orbita

L'elettrone e il suo momento di dipolo magnetico di spin possono assumere orientamenti diversi nel campo magnetico interno dell'atomo e la sua energia potenziale è diversa per ciascuno di questi orientamenti.

Se valutiamo l'energia potenziale del momento di dipolo magnetico in questo campo magnetico, da un'equazione analoga a quella vista precedentemente, possiamo scrivere che:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$$

$$\Delta E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B}$$

Ricordando che $\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_b}{\hbar} \vec{S}$, possiamo riscriverla in termini del momento angolare di spin:

$$\Delta E = \frac{g_s \mu_b}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

A causa di un effetto della trasformazione relativistica delle velocità, chiamata **precessione di Thomas**, la trasformazione nel sistema di riferimento nucleare a riposo risulta in una riduzione dell'energia potenziale orientativa di un fattore 2.

Pertanto, l'energia di interazione spin-orbita può essere stimata come:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{g_s \mu_b}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.4 L'interazione spin-orbita

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{g_s \mu_b}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

La trasformazione che porta al fattore 2 è interessante, ma piuttosto complicata, per cui non la effettueremo in questo corso.

Troveremo conveniente esprimere ΔE in termini del prodotto scalare $\vec{S} \cdot \vec{L}$, ovvero il prodotto scalare tra il vettore di spin e quello del momento angolare orbitale.

A tal fine partiamo dalla relazione tra campo elettrico e forza di Coulomb:

$$-e\vec{E} = \vec{F}$$

con $\vec{F} = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r}$ la relazione tra forza e potenziale, con il termine $\frac{\vec{r}}{r}$ versore diretto nella direzione radiale che garantisce a \vec{F} la giusta direzione.

Sostituendo in $\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}$, otteniamo:

$$\vec{B} = \frac{1}{ec^2} \vec{v} \times \vec{F} = -\frac{1}{ec^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{v} \times \vec{r}$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.4 L'interazione spin-orbita

Moltiplicando e dividendo per la massa m dell'elettrone e ricordando la definizione di momento angolare orbitale $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v} = -m\vec{v} \times \vec{r}$, si ottiene:

$$\vec{B} = \frac{1}{mec^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L}$$

$$\vec{B} = -\frac{1}{ec^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{v} \times \vec{r}$$

Da notare che l'intensità del campo magnetico \vec{B} in cui è immerso l'elettrone perché si muove attorno al nucleo con momento angolare orbitale \vec{L} , è proporzionale al modulo di \vec{L} , e anche che \vec{B} è nella stessa direzione del vettore momento angolare \vec{L} .

Con questo risultato, possiamo esprimere l'energia dell'interazione spin-orbita come:

$$\Delta E = \frac{g_s \mu_b}{2mec^2 \hbar} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{g_s \mu_b}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

Sapendo che $\mu_b = \frac{e\hbar}{2m}$ e $g_s = 2$, allora:

$$\Delta E = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

Questa equazione fu derivata per la prima volta nel 1926 da Thomas. 45

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

Se non ci fosse interazione spin-orbita, i momenti angolare orbitale \vec{L} e quello di spin \vec{S} di un elettrone in un atomo sarebbero indipendenti l'uno dall'altro.

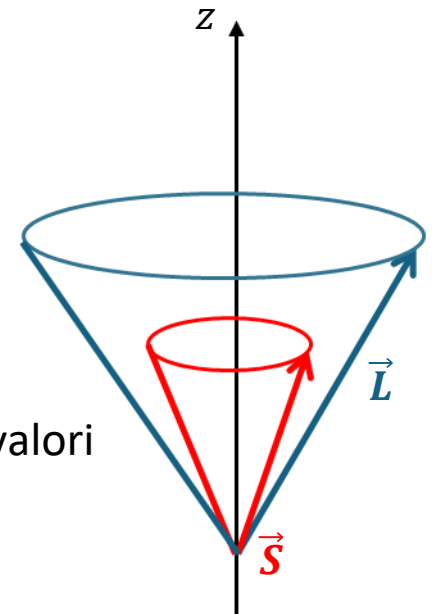
Cioè, quando un atomo senza interazione spin-orbita è nello spazio libero non ci sarebbe alcun momento torcente che agisce su \vec{L} o \vec{S} , quindi entrambi questi vettori hanno la stessa probabilità di trovarsi ovunque sui coni che circondano l'asse \vec{z} , con l'orientamento di un vettore non correlato all'orientamento dell'altro.

I vettori hanno inoltre sia i moduli che le componenti lungo z con valori specificati dai numeri quantici l e m_l per \vec{L} e L_z , e s e m_s per \vec{S} e S_z .

Tuttavia, esiste un'interazione spin-orbita.

Cioè esiste un campo magnetico \vec{B} interno che agisce sull'elettrone atomico e il cui orientamento è determinato da \vec{L} , e produce un momento torcente sul suo momento di dipolo magnetico di spin, il cui orientamento è determinato da \vec{S} .

Come nel caso della precessione di Larmor, il momento torcente non cambierà il modulo di \vec{S} e neanche quello di \vec{L} .



5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

Tuttavia, il momento torcente impone un accoppiamento tra \vec{L} e \vec{S} , generando un movimento di precessione con l'orientamento di ciascuno dipendente dall'orientamento dell'altro.

Poiché questi vettori non sono vincolati a trovarsi in coni che hanno simmetria sull'asse \vec{z} , le loro componenti z , L_z e S_z , non hanno valori fissi quando c'è un'interazione spin-orbita.

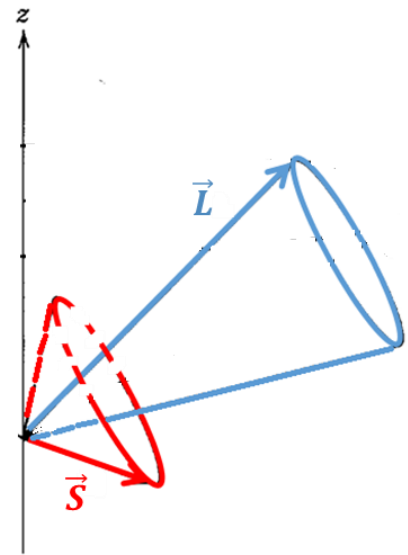
La situazione è illustrata in Figura, che mostra la precessione di \vec{L} e \vec{S} dovuta all'accoppiamento dell'interazione spin-orbita.

Il loro movimento non è così complicato come potrebbe sembrare.

Se l'atomo si trova nello spazio libero in modo che su di esso non agiscano coppie esterne, il suo **momento angolare totale**

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

deve mantenere sia il modulo di J che la componente J_z costanti.

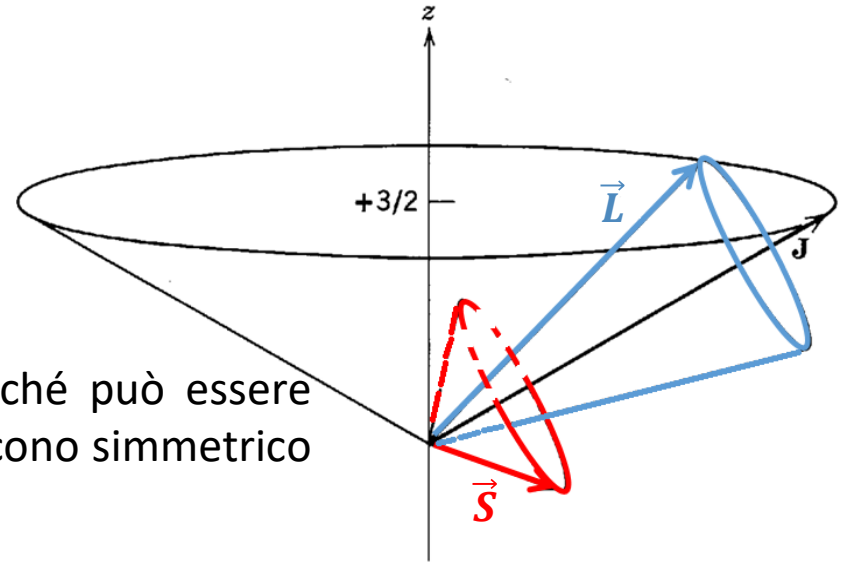


5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

Quindi, i vettori \vec{L} e \vec{S} avranno entrambi un moto di precessione attorno a \vec{J} e le loro componenti nella direzione di \vec{J} rimangono fisse in modo che il modulo di \vec{J} sia fisso.

Inoltre, \vec{J} deve avere una componente J_z fissa poiché può essere trovata con uguale probabilità ovunque su un cono simmetrico rispetto all'asse \vec{z} .



Usando tecniche strettamente correlate a quelle usate precedentemente per studiare le proprietà del momento angolare orbitale, si può dimostrare che il modulo e la componente z del momento angolare totale \vec{J} sono specificate da due numeri quantici j e m_j , secondo le consuete condizioni di quantizzazione:

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$$

$$J_z = m_j\hbar$$

con i possibili valori per m_j :

$$m_j = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, +j-1, +j$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

Possiamo determinare i possibili valori del numero quantico j prendendo la componente z di $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, ovvero:

$$J_z = L_z + S_z$$

Ora, in assenza dell'interazione spin-orbita, L_z e S_z soddisferebbero le proprie condizioni di quantizzazione, ovvero $L_z = m_l \hbar$ e $S_z = m_s \hbar$.

E in tale situazione sarebbe ancora possibile definire $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, e la sua componente z soddisferebbe ancora la condizione di quantizzazione $J_z = m_j \hbar$.

Quindi se non ci fosse interazione spin-orbita potremmo scrivere:

$$m_j \hbar = m_l \hbar + m_s \hbar$$

ovvero:

$$m_j = m_l + m_s$$

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, l$$

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

Poiché il valore massimo possibile di m_l è l , e il valore massimo possibile di m_s è $1/2$, il valore massimo possibile di m_j sarà:

$$m_j \Big|_{max} = l + \frac{1}{2}$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

$$m_j \Big|_{max} = l + \frac{1}{2}$$

In realtà, anche se esiste un'interazione spin-orbita, quest'ultima relazione è ancora valida. La ragione è che la conservazione del momento angolare impedisce che un'interazione interna all'atomo isolato modifichi la componente z del suo momento angolare totale.

Quindi l'interazione spin-orbita non può modificare la restrizione imposta da $m_j \Big|_{max}$.

Poiché $m_j = -j, -j + 1, \dots, 0, \dots, +j - 1, +j$, il massimo valore possibile di m_j è anche il massimo valore possibile di j .

In comune con gli altri numeri quantici del momento angolare, i possibili valori di j differiscono per numeri interi.

Pertanto, questi valori devono essere membri della serie decrescente:

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2}, l - \frac{5}{2}, \dots$$

Per determinare dove la serie va troncata usiamo la disuguaglianza vettoriale:

$$|\vec{L} + \vec{S}| \geq \left| |\vec{L}| - |\vec{S}| \right|$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

$$|\vec{L} + \vec{S}| \geq \left| |\vec{L}| - |\vec{S}| \right|$$

Poiché $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, questa si traduce in:

$$|J| \geq \left| |\vec{L}| - |\vec{S}| \right|$$

ovvero:

$$\sqrt{j(j+1)\hbar} \geq \left| \sqrt{l(l+1)\hbar} - \sqrt{s(s+1)\hbar} \right|$$

Partendo dai valori assunti da j e sapendo che $s = 1/2$ vediamo graficamente quali valori soddisfano l'uguaglianza.

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2}, l - \frac{5}{2}, \dots$$

Sostituendo nella disuguaglianza il primo valore permesso, ovvero $j = l + \frac{1}{2}$ si ottiene

$$\sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{3}{2}\right)} \geq \left| \sqrt{l(l+1)} - \sqrt{\frac{3}{4}} \right|$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

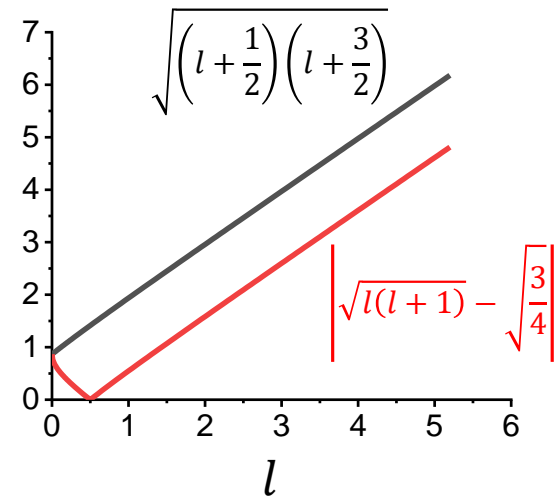
5.2.5 Il momento angolare totale

$$\sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{3}{2}\right)} \geq \left| \sqrt{l(l+1)} - \sqrt{\frac{3}{4}} \right|$$

$$\sqrt{j(j+1)}\hbar \geq \left| \sqrt{l(l+1)}\hbar - \sqrt{s(s+1)}\hbar \right|$$

Risolviamo questa disuguaglianza graficamente, plottando il primo e il secondo membro in funzione di l e vediamo per quali valori di l è soddisfatta.

Dall'analisi grafica si evince chiaramente che la disuguaglianza è soddisfatta per ogni valore di l .



Sostituendo nella disuguaglianza il secondo valore permesso, ovvero $j = l - \frac{1}{2}$ si ottiene

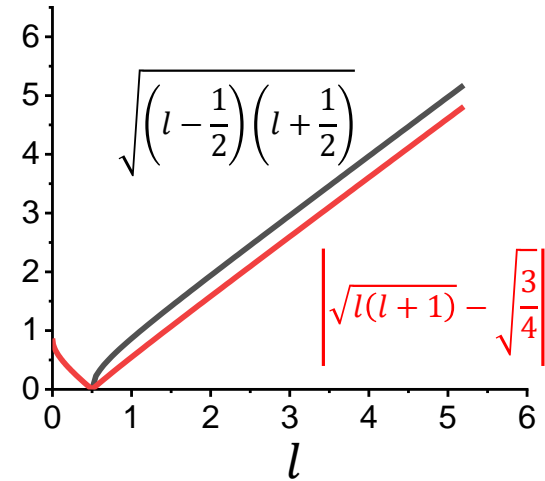
$$\sqrt{\left(l - \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right)} \geq \left| \sqrt{l(l+1)} - \sqrt{\frac{3}{4}} \right|$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

$$\sqrt{\left(l - \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right)} \geq \left| \sqrt{l(l+1)} - \sqrt{\frac{3}{4}} \right|$$

Anche in questo caso, l'analisi grafica dice che la disuguaglianza è soddisfatta per ogni valore di l .

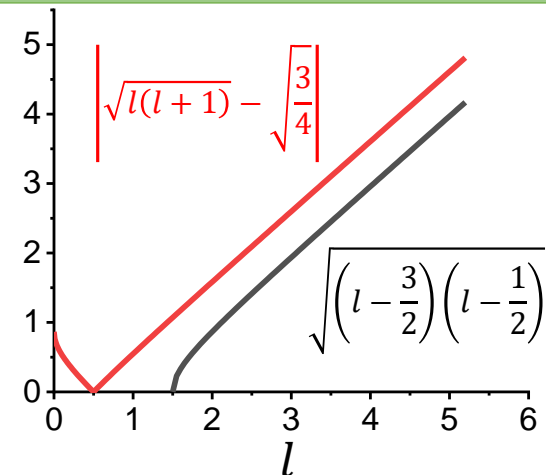


Sostituendo nella disuguaglianza il terzo valore permesso, ovvero $j = l - \frac{3}{2}$ si ottiene

$$\sqrt{\left(l - \frac{3}{2}\right)\left(l - \frac{1}{2}\right)} \geq \left| \sqrt{l(l+1)} - \sqrt{\frac{3}{4}} \right|$$

La disuguaglianza non è soddisfatta per nessun valore di l .

$$\sqrt{j(j+1)}\hbar \geq \left| \sqrt{l(l+1)}\hbar - \sqrt{s(s+1)}\hbar \right|$$



5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

$$\sqrt{j(j+1)}\hbar \geq \left| \sqrt{l(l+1)}\hbar - \sqrt{s(s+1)}\hbar \right|$$

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2}, l - \frac{5}{2}, \dots$$

Procedendo con gli altri valori permessi di j è facile intuire che la disuguaglianza non verrà mai soddisfatta per nessun valore di l .

In definitiva, gli unici valori consentiti di j che soddisfanno la disuguaglianza per ogni valore di l sono:

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}$$

È ancora più evidente che se $l = 0$ esiste un solo possibile valore di j , vale a dire:

$$j = \frac{1}{2}$$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

Il contenuto delle equazioni che stabiliscono i possibili valori dei numeri quantici m_j e j può essere rappresentato in termini di regole di addizione vettoriale, costruendo un insieme di vettori le cui lunghezze sono proporzionali ai valori dei numeri quantici l , s e j .

Ciò è illustrato nell'esempio seguente:

ESERCIZIO

Scrivere i possibili valori per i numeri quantici m_j e j per gli stati in cui $l = 2$ e ovviamente $s = 1/2$.

Secondo la relazione $j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}$, i due valori possibili di j sono $\frac{5}{2}$ e $\frac{3}{2}$.

Ora usiamo la relazione per i possibili valori di $m_j = -j, -j + 1, \dots, 0, \dots, +j - 1, +j$.

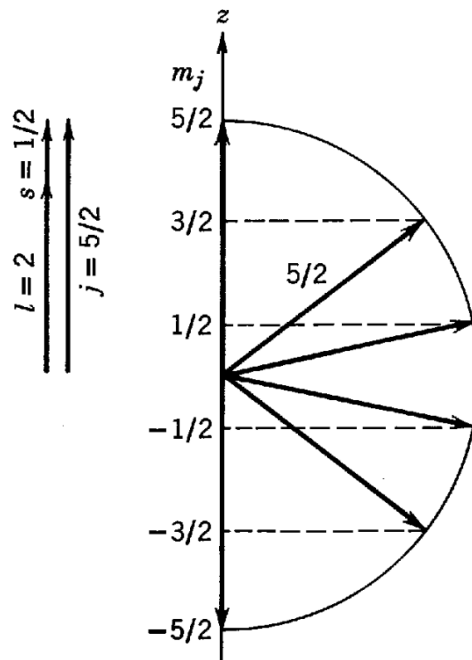
Per $j = \frac{5}{2}$, i valori possibili di m_j sono $-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{5}{2}$

Per $j = \frac{3}{2}$, i valori possibili di m_j sono $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

Usiamo i diagrammi vettoriali che rappresentano le regole per sommare i numeri quantici l e s per ottenere i possibili valori dei numeri quantici j e m_j .



Il massimo valore possibile di j si ottiene quando un vettore di modulo l viene aggiunto a un vettore parallelo di modulo s , ottenendo $j = l + s = 2 + 1/2 = 5/2$.

La componente z massima possibile di questo vettore fornisce il valore massimo possibile del numero quantico m_j , e la componente z minima possibile fornisce il valore minimo possibile di m_j .

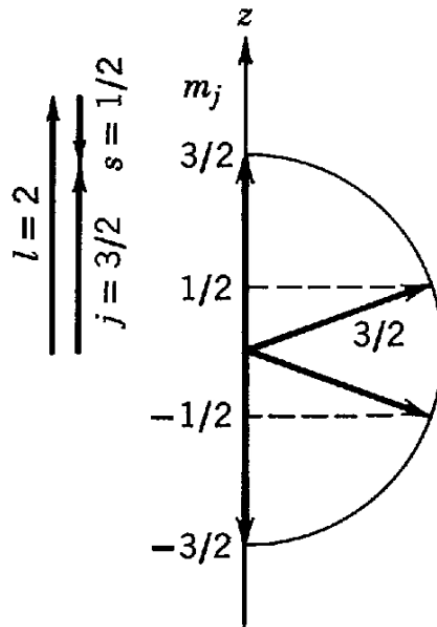
I valori intermedi di m_j differiscono per numeri interi.

Pertanto, i valori possibili di m_j sono $-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, +\frac{5}{2}$.

5.2 MOMENTO DI DIPOLO MAGNETICO E SPIN

5.2.5 Il momento angolare totale

Usiamo i diagrammi vettoriali che rappresentano le regole per sommare i numeri quantici l e s per ottenere i possibili valori dei numeri quantici j e m_j .



Un vettore di modulo $J = 2$ viene aggiunto a un vettore antiparallelo di modulo $s = 1/2$ per ottenere un vettore di magnitudo $j = l - s = 2 - 1/2 = 3/2$, che rappresenta il valore minimo possibile del numero quantico j .

Le possibili componenti z del vettore di modulo $j = 3/2$, che differiscono in valore per numeri interi, corrispondono ai possibili valori $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$.

Non esistono valori di j intermedi tra $5/2$ e $3/2$ poiché anche i suoi possibili valori possono differire solo per numeri interi.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.1 Estensione del modello per atomi a molti elettroni

In questo capitolo utilizzeremo la meccanica quantistica di Schroedinger per studiare gli atomi a molti elettroni, partendo dall'atomo di elio.

Tutti gli atomi, eccetto l'atomo di idrogeno, contengono diversi elettroni. Lo studio fatto per un atomo a singolo elettrone è quindi di poco uso pratico. In realtà, studiare il caso dell'atomo a singolo elettrone può essere molto utile per analizzare gli atomi a molti elettroni.

La prima difficoltà nasce dall'impossibilità di descrivere il moto di ciascun elettrone perché, assieme all'interazione di ciascun elettrone con il nucleo, dobbiamo considerare anche la mutua interazione tra elettroni.

L'energia potenziale dell'intero atomo avrà la forma:

$$E_p = \int_{\Sigma \text{ tutti gli elettroni}} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \int_{\Sigma \text{ tutte le coppie}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

L'ultima sommatoria considera l'accoppiamento nel moto degli elettroni, e quindi non possiamo considerare il moto di ciascun elettrone indipendente da quello degli altri. Ogni modifica del moto di un elettrone influisce anche sul moto degli altri.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.1 Estensione del modello per atomi a molti elettroni

Non possiamo quindi parlare di energia associata al singolo elettrone, ma di energia dell'intero atomo. Per lo stesso motivo, non possiamo parlare di funzione d'onda del singolo elettrone, ma di funzione d'onda dell'intero atomo.

Consideriamo il caso più semplice di un atomo a molti elettroni, ovvero l'atomo di elio con due elettroni.

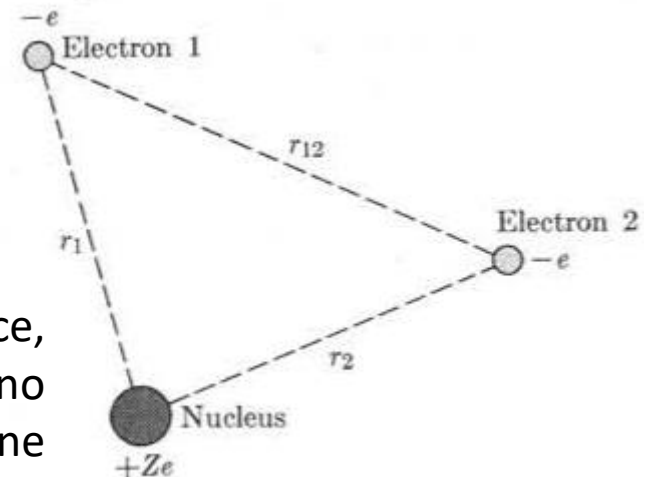
L'energia potenziale sarà:

$$E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

I primi due termini corrispondono all'attrazione di ciascun elettrone con il nucleo mentre l'ultimo termine rappresenta la repulsione tra i due elettroni.

Seppure il problema sembri così semplice, inserendo questo potenziale all'interno dell'equazione di Schroedinger, l'equazione non può essere risolta analiticamente!

$$E_p = \int_{\Sigma \text{ tutti gli elettroni}} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \int_{\Sigma \text{ tutte le coppie}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$



5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.1 Estensione del modello per atomi a molti elettroni

Come prima approssimazione, possiamo ignorare l'ultimo termine, ovvero l'interazione elettrone-elettrone.

$$E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Questo equivale ad assumere che ogni elettrone si muove indipendentemente dal moto dell'altro. Quest'approssimazione è nota come modello a particelle indipendenti.

In questo caso, il moto di ciascun elettrone può essere descritto da funzioni d'onda tipo quelle derivate per l'atomo di idrogeno nella forma:

$$\psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

specificate dai numeri quantici n, l, m_l .

L'energia dell'atomo sarà quindi pari alla somma di termini energetici del tipo

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \text{ per ciascun elettrone.}$$

Conoscendo il valore l'atomo di idrogeno ($Z = 1$), possiamo riscriverla come:

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_H = \frac{Z^2}{n^2} (-13.6 \text{ eV})$$

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.1 Estensione del modello per atomi a molti elettroni

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_H = \frac{Z^2}{n^2} (-13.6 \text{ eV})$$

Nel caso dell'atomo di elio, sostituendo $Z = 2$ e considerando due elettroni, per lo stato fondamentale $n = 1$ si ottiene:

$$E_{n=1} = 2 \times 4(-13.6 \text{ eV}) = -108.8 \text{ eV}$$

Il valore sperimentale è $E_{He} = -78.98 \text{ eV}$. L'approssimazione a particelle indipendenti è inadatta a descrivere il problema; quindi, la repulsione tra gli elettroni è fondamentale.

Possiamo migliorare la nostra approssimazione e considerare un termine perturbativo al moto dell'elettrone causato dalla mutua interazione tra gli elettroni.

Una maniera semplice per quantificare questo effetto perturbativo è assumere che ciascun elettrone si muova non solo nel campo di forze centrali prodotto dal nucleo, ma anche in un campo di forze centrali medio prodotto dagli altri elettroni.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.1 Estensione del modello per atomi a molti elettroni

Il risultato è che l'effetto netto di ciascun elettrone sul moto degli altri è di schermare la carica netta del nucleo di una certa quantità.

In questa approssimazione, l'energia dell'atomo nello stato fondamentale potrà essere scritta come:

$$E_{n=1} = 2(Z - S)^2 E_H$$

S è noto come fattore di schermo, che per lo stato fondamentale dell'elio deve essere pari a 0.32 per riprodurre il valore misurato sperimentale di $E_{He} = -78.98 \text{ eV}$.

In sintesi, l'effetto di schermo di un elettrone sull'altro è equivalente a circa un terzo della carica elettronica.

Il problema derivante da questa approssimazione è che non c'è modo di calcolare il fattore di screening.

Questo portò a cambiare rotta e ad investigare una proprietà degli elettroni prettamente quantistica, ovvero la loro indistinguibilità.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

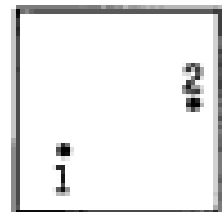
Inizieremo discutendo in modo generale le proprietà interessanti dei sistemi quantistici contenenti più particelle identiche, come nel caso degli elettroni per gli atomi.

Un atomo a molti elettroni con numero atomico Z contiene un nucleo con carica $+Ze$ circondato da Z elettroni, ognuno con carica $-e$. Ogni elettrone si muove sotto l'influenza di un'interazione coulombiana attrattiva esercitata dal nucleo e delle interazioni coulombiane repulsive esercitate da tutti gli altri $Z - 1$ elettroni.

Prima di studiare gli atomi a molti elettroni, dobbiamo discutere un argomento importante della meccanica quantistica che non rientra nella teoria degli atomi a un elettrone.

Si tratta della questione di descrivere utilizzando la meccanica quantistica un sistema contenente due o più particelle identiche, come gli elettroni. Questa discussione metterà in evidenza alcune delle differenze più sorprendenti tra la meccanica classica e la meccanica quantistica.

Partiamo da un esempio specifico. Consideriamo una scatola contenente due elettroni. Queste due particelle identiche si muovono nella scatola, rimbalzando dalle pareti e occasionalmente scontrandosi tra loro.



5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

In una descrizione classica di questo sistema, gli elettroni viaggiano lungo traiettorie ben definite, cosicché un'osservazione costante del sistema ci consente di distinguere tra i due elettroni, anche se sono particelle identiche, etichettandole con due numeri diversi.

In altre parole, possiamo sempre seguire il movimento degli elettroni e riusciremo sempre a dire quale elettrone è 1 e quale è 2, come indicato in Figura.



Nella fisica classica, quindi, le particelle identiche possono essere distinte l'una dall'altra mediante procedure che non influenzano altrimenti il loro comportamento, e quindi è possibile assegnare etichette alle particelle.

In meccanica quantistica, ciò non può essere fatto perché il principio di indeterminazione non ci consente di osservare costantemente il moto degli elettroni senza cambiarne il comportamento. Riconducendoci al caso classico, i fotoni che dobbiamo usare per illuminare la scena per la macchina da presa interagiscono con gli elettroni in modo significativo e imprevedibile. Il comportamento degli elettroni viene gravemente influenzato da qualsiasi tentativo di distinguerli.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

Un'affermazione equivalente, ma più formale, è che in meccanica quantistica l'estensione finita delle funzioni d'onda associate a ciascun elettrone può portare a una sovrapposizione di queste funzioni d'onda, rendendo difficile determinare quale funzione d'onda sia associata a quale elettrone.

Un buon esempio è fornito dall'atomo di elio: la sovrapposizione delle funzioni d'onda elettroniche è così grande che gli elettroni non possono essere distinti.

Ne segue che una trattazione quantistica di questi sistemi deve essere formulata in modo tale da tener conto esplicitamente dell'indistinguibilità delle particelle identiche.

Questa proprietà porta a effetti importanti che non hanno analoghi classici, poiché l'indistinguibilità stessa è puramente quantistica.

Poiché il comportamento delle particelle in meccanica quantistica è descritto in termini di autofunzioni, dobbiamo cercare un modo per scriverle con un'espressione matematica che espliciti la loro indistinguibilità.

Consideriamo due particelle identiche (ad esempio, due elettroni, o due protoni, o due particelle α , o due atomi di elio) non interagenti tra loro all'interno di una scatola.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

Queste rimbalzeranno quindi tra le pareti della scatola, ma non urteranno tra loro.

L'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo per il nostro sistema di due particelle non interagenti in tre dimensioni può essere scritta come:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_2^2} \right) + V_T \psi_T = E_T \psi_T$$

dove m è la massa di ciascuna particella

x_1, y_1 e z_1 sono le coordinate della 1

x_2, y_2 e z_2 sono le coordinate della 2

$\psi_T(x_1, \dots, z_2)$ è l'autofunzione dell'intero sistema

$V_T(x_1, \dots, z_2)$ è l'energia potenziale dell'intero sistema

E_T è l'energia totale dell'intero sistema

Notiamo subito che questa formulazione utilizza etichette che specificano l'identità delle due particelle come 1 e 2. Il linguaggio della matematica ci costringe a usare tali etichette perché altrimenti ci sarebbe una confusione irrimediabile tra i simboli.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_2^2} \right) + V_T \psi_T = E_T \psi_T$$

Poiché abbiamo assunto che non ci sia interazione tra le due particelle, queste si muovono indipendentemente. L'energia potenziale del sistema totale è quindi semplicemente la somma delle energie potenziali di ciascuna particella considerando l'interazione con le pareti della scatola.

Ogni energia potenziale dipenderà solo dalle coordinate di una particella e, poiché le particelle sono identiche, le due funzioni di energia potenziale sono identiche. Quindi:

$$V_T(x_1, \dots, z_2) = V(x_1, y_1, z_1) + V(x_2, y_2, z_2)$$

È facile verificare che inserendo questa espressione nell'equazione di Schroedinger e applicando il metodo di separazione delle variabili, le autofunzioni saranno della forma:

$$\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi(x_1, y_1, z_1) \psi(x_2, y_2, z_2)$$

dove $\psi(x_1, y_1, z_1)$ e $\psi(x_2, y_2, z_2)$ soddisfano l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo per una singola particella.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

Ciascuna delle autofunzioni che descrive una delle particelle richiede tre numeri quantici per specificare la forma matematica della sua dipendenza dalle tre coordinate spaziali. Inoltre, ciascuna richiede un altro numero quantico per specificare l'orientamento dello spin della particella.

Accorceremo la notazione usando un unico simbolo, come α , β , γ , ecc., per designare un determinato insieme dei quattro numeri quantici necessari a specificare lo stato quantistico spaziale e di spin di una delle particelle.

Così, α , per esempio, rappresenta un certo set di valori dei quattro numeri quantici.

Di conseguenza, una particolare autofunzione per la particella 1 nello stato α sarà scritta come:

$$\psi_{\alpha}(x_1, y_1, z_1)$$

che potrà essere scritta in una forma ancora più compatta come:

$$\psi_{\alpha}(1)$$

Per l'autofunzione della particella 2 relativa ad un set β di 4 numeri quantici, utilizzando la stessa notazione di prima, sarà:

$$\psi_{\beta}(2)$$

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

L'autofunzione totale $\psi_T(x_1, \dots, z_2)$ del sistema che descrive la particella 1 nello stato α e la particella 2 nello stato β sarà:

$$\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$$

L'autofunzione che invece descrive il sistema con la particella 1 nello stato β e la particella 2 nello stato α sarà:

$$\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$$

Ora vediamo se le quantità misurabili, valutate a partire da queste autofunzioni totali, dipendono dall'assegnazione delle etichette alle particelle.

La quantità misurabile più semplice è la funzione di densità di probabilità.

Per l'autofunzione $\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$, essa sarà:

$$\psi_T^* \psi_T = \psi_\alpha^*(1)\psi_\beta^*(2)\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$$

e per l'autofunzione $\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$ sarà:

$$\psi_T^* \psi_T = \psi_\beta^*(1)\psi_\alpha^*(2)\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$$

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

$$\psi_T^* \psi_T = \psi_\alpha^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2)$$

$$\psi_T^* \psi_T = \psi_\beta^*(1) \psi_\alpha^*(2) \psi_\beta(1) \psi_\alpha(2)$$

Poiché le due particelle identiche sono indistinguibili, dovremmo poter scambiare le loro etichette senza modificare una quantità misurabile come la densità di probabilità, ovvero:

$$\psi_\alpha^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \psi_\alpha^*(2) \psi_\beta^*(1) \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1)$$

dove le frecce indicano che l'espressione a sinistra si trasforma nell'espressione a destra quando 1 cambia in 2 e 2 cambia in 1.

Tuttavia, è evidente che la funzione di densità di probabilità ri-etichettata non è uguale alla funzione di densità di probabilità originale.

Per esempio, il primo termine nella funzione ri-etichettata (espressione a destra) è ψ_α^* valutata nelle coordinate x_2, y_2 e z_2 , mentre il primo termine nella funzione originale (espressione a sinistra) è ψ_α^* valutata nelle coordinate x_1, y_1 e z_1 .

Pertanto, un ri-etichettamento delle particelle effettivamente cambia la funzione di densità di probabilità calcolata dall'autofunzione $\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2)$.

Lo stesso vale per l'autofunzione $\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\beta(1) \psi_\alpha(2)$.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

$$\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$$

$$\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$$

Dobbiamo quindi concludere che queste non sono autofunzioni accettabili per una descrizione accurata di un sistema contenente due particelle identiche.

Tuttavia, è possibile costruire un'autofunzione che soddisfi l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo e che abbia la proprietà accettabile per cui la sua funzione di densità di probabilità non cambia con un ri-etichettamento delle particelle.

Consideriamo le seguenti due combinazioni lineari delle due autofunzioni:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

La prima è chiamata autofunzione totale simmetrica e la seconda autofunzione totale antisimmetrica.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

Ora, l'energia totale di un sistema contenente una particella in uno stato quantico α e un'altra particella in uno stato quantico β non dipenderà da quale particella si trova in quale stato, se le particelle sono identiche.

Quindi, sia $\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ che $\psi_T(x_1, \dots, z_2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ sono soluzioni dell'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo corrispondenti allo stesso valore dell'energia totale E_T .

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi_T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi_T}{\partial z_2^2} \right) + V_T \psi_T = E_T \psi_T$$

Poiché quell'equazione è lineare in ψ_T , ne consegue immediatamente che le combinazioni lineari ψ_S e ψ_A sono anch'esse soluzioni.

Poiché corrispondono allo stesso valore di E_T , sono soluzioni degeneri—ovvero ψ_S e ψ_A sono autofunzioni diverse che corrispondono allo stesso autovalore.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

Questo fenomeno è chiamato degenerazione da scambio, poiché la differenza tra le autofunzioni degeneri riguarda lo scambio delle etichette delle particelle.

Il fattore $\frac{1}{\sqrt{2}}$ assicura che ψ_S e ψ_A siano normalizzate se $\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ e $\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$ sono a loro volta normalizzate.

È facile calcolare le funzioni di densità di probabilità per ψ_S e ψ_A , e poi mostrare che in entrambi i casi i loro valori non cambiano con uno scambio delle etichette delle particelle.

Otterremo questo risultato valutando l'effetto di uno scambio delle etichette delle particelle sulle autofunzioni stesse:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) + \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = \psi_S$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) - \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = -\psi_A$$

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) + \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = \psi_S$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) - \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = -\psi_A$$

Osserviamo che l'autofunzione totale simmetrica ψ_S rimane invariata da uno scambio delle etichette delle particelle, mentre l'autofunzione totale antisimmetrica ψ_A viene moltiplicata per meno uno da uno scambio delle etichette delle particelle. Questa proprietà dà origine ai loro nomi.

Calcoliamo le loro densità di probabilità:

$$\psi_S^* \psi_S \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \psi_S^* \psi_S$$

$$\psi_A^* \psi_A \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} (-1)^2 \psi_A^* \psi_A = \psi_A^* \psi_A$$

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.2 Le particelle identiche

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

Pertanto, sia per l'autofunzione totale simmetrica che per quella antisimmetrica, le funzioni di densità di probabilità non cambiano con uno scambio delle etichette delle particelle.

Il cambiamento di segno dell'autofunzione antisimmetrica sotto uno scambio delle etichette delle particelle non è, ovviamente, problematico, poiché un'autofunzione stessa non è misurabile.

Si può dimostrare che qualsiasi quantità misurabile ottenuta dalle autofunzioni totali simmetriche o antisimmetriche non è influenzata da uno scambio delle etichette delle particelle.

Quindi, queste due autofunzioni forniscono una descrizione accurata di un sistema contenente due particelle identiche.

Sebbene le etichette 1 e 2 compaiano nelle espressioni per ψ_S e ψ_A , questa etichettatura non viola i requisiti di indistinguibilità, poiché il valore di qualsiasi quantità misurabile ottenuta dalle autofunzioni è indipendente dall'assegnazione delle etichette.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.3 Il principio di esclusione

A seguito di un'analisi dei dati relativi ai livelli di energia degli atomi nel 1925 Pauli arrivò al suo famoso principio di esclusione:

In un atomo a molti elettroni non può mai esserci più di un elettrone nello stesso stato quantico.

Poi stabilì, dall'analisi di altri dati sperimentali, che il principio di esclusione rappresenta una proprietà degli elettroni e non, specificamente, degli atomi. Il principio di esclusione opera in qualsiasi sistema contenente elettroni.

Consideriamo ora l'autofunzione antisimmetrica ψ_A , nel caso in cui entrambe le particelle si trovano nello stesso stato quantico spaziale e di spin α :

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)] = 0$$

L'autofunzione è identicamente uguale a zero. Quindi, se due particelle sono descritte dall'autofunzione totale antisimmetrica, non possono trovarsi entrambe in uno stato con gli stessi numeri quantici spaziali e di spin.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.3 Il principio di esclusione

Le autofunzioni con cui abbiamo trattato sono state ottenute assumendo che ci siano due particelle identiche e che le interazioni tra di esse possano essere trascurate.

Se ci sono più di due particelle identiche e/o se le loro interazioni devono essere prese in considerazione, si può dimostrare che le autofunzioni totali possono essere sempre rappresentate da autofunzioni simmetriche e antisimmetriche, e che le combinazioni lineari antisimmetriche hanno ancora valori identicamente uguali a zero se due particelle si trovano nello stesso stato quantico.

In altre parole, tutte le autofunzioni totali antisimmetriche hanno proprietà che si conformano ai requisiti del principio di esclusione.

Quindi, un'espressione alternativa del principio di esclusione di Pauli è:

Un sistema contenente più elettroni deve essere descritto da un'autofunzione totale antisimmetrica.

Questa seconda affermazione del principio di esclusione è più forte rispetto alla condizione specificata dalla prima affermazione deve essere utilizzata nei calcoli di meccanica quantistica che mirano a un'accuratezza completa. La condizione più debole, che è molto più facile da applicare, è spesso utilizzata nei calcoli approssimati.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

Consideriamo una coppia di elettroni in un sistema in cui possiamo ignorare qualsiasi interazione esplicita (come l'interazione di Coulomb) tra le due particelle.

L'autofunzione totale per il sistema può essere scritta come:

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

Questa autofunzione totale antisimmetrica dipende sia dalle variabili spaziali che dalle variabili di spin dei due elettroni.

Per la presente discussione, la riscriviamo in modo che le variabili spaziali e di spin compaiano in fattori separati, cioè:

$$(\text{autofunzione totale}) = (\text{autofunzione spaziale}) \times (\text{autofunzione di spin})$$

Facciamo anche in modo che entrambi i fattori abbiano una simmetria definita rispetto allo scambio delle etichette delle particelle.

L'antisimmetria dell'autofunzione totale può quindi essere ottenuta moltiplicando un'autofunzione spaziale simmetrica per un'autofunzione di spin antisimmetrica, oppure moltiplicando un'autofunzione spaziale antisimmetrica per un'autofunzione di spin simmetrica.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

Le autofunzioni spaziali simmetriche e antisimmetriche normalizzate hanno le forme che abbiamo utilizzato finora:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

Ogni simbolo della serie a, b, c, \dots rappresenta un particolare insieme dei tre numeri quantici spaziali, a differenza di $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ che rappresentano insiemi di tre numeri quantici spaziali e uno di spin.

Le forme delle autofunzioni di spin simmetriche e antisimmetriche meritano un discorso a parte.

La ragione è che la variabile di spin non è continua come una variabile spaziale, ma è discreta.

Ad esempio, lo spin di un singolo elettrone può avere solo due orientamenti discreti rispetto a un asse z qualsiasi, poiché la sua componente z è $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, in unità di \hbar . Pertanto, non possono essere utilizzate funzioni continue.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

Nel caso di due elettroni non interagenti, ciascuno dei quali ha due possibili orientamenti di spin, ci sono solo quattro stati di spin possibili per il sistema e, di conseguenza, solo quattro autofunzioni di spin possibili.

Poiché ce ne sono così poche, possiamo mostrarne le forme specifiche.

Se queste quattro autofunzioni di spin per il sistema sono scritte in modo da avere simmetrie definite, allora una sarà antisimmetrica e le altre tre simmetriche.

L'unica possibile autofunzione di spin antisimmetrica per due elettroni non interagenti è:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) - \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) \right]$$

$\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right)$ specifica lo stato in cui le componenti z degli spin hanno valori, in unità di \hbar , di $+\frac{1}{2}$ per l'elettrone 1 e $-\frac{1}{2}$ per l'elettrone 2;

$\left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right)$ specifica lo stato in cui le componenti z sono $-\frac{1}{2}$ per l'elettrone 1 e $+\frac{1}{2}$ per l'elettrone 2.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) - \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) \right]$$

A causa del segno negativo tra i due stati, la combinazione lineare è antisimmetrica nello scambio delle etichette dei due elettroni, poiché tale scambio convertirebbe il primo stato in $\left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right)$ e il secondo stato in $\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$, cambiando così il segno complessivo della combinazione lineare.

Ci sono tre possibili autofunzioni di spin simmetriche.

$$\begin{aligned} & \left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) + \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) \right] \\ & \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

La loro simmetria è ovvia, poiché per ciascuna di esse uno scambio di etichette non comporta alcun cambiamento nell'autofunzione.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) - \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) \right]$$

L'autofunzione antisimmetrica descrive il cosiddetto **stato di singoletto**.

$$\begin{aligned} & \left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) + \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right) \right] \\ & \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Le tre autofunzioni simmetriche descrivono i cosiddetti **stati di tripletto**.

Un'interpretazione fisica degli stati di singoletto e tripletto può essere ottenuta valutando, per ciascuno stato, il modulo e la componente z del momento angolare di spin totale \vec{S}' pari a:

$$\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

ovvero, alla somma dei momenti angolari di spin dei due elettroni.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

$$\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

Come avviene per tutti i momenti angolari nella meccanica quantistica, il modulo di S' e S'_z sono quantizzati secondo le relazioni:

$$S' = \sqrt{s'(s' + 1)}\hbar$$

$$S'_z = m'_s \hbar$$

con i numeri quantici che soddisfano le relazioni:

$$m'_s = -s', \dots, +s'$$

$$s' = 0, 1$$

Le relazioni tra i numeri quantici, ottenute quando vengono valutati S' e S'_z , possono essere rappresentate e spiegate dalle regole di addizione vettoriale utilizzate precedentemente.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

La Figura di sinistra mostra due vettori di lunghezza $s = \frac{1}{2}$ sommati per formare un vettore di lunghezza $s' = 1$, che può avere componenti z pari a $+1, 0, -1$.

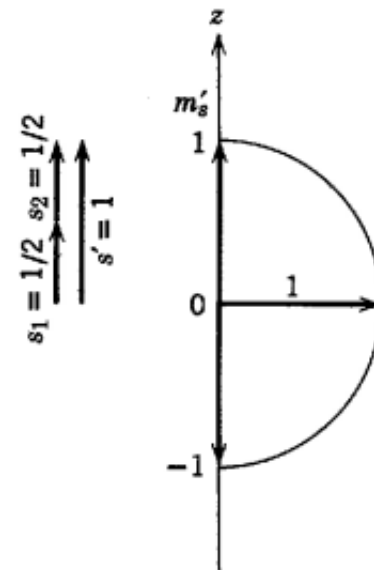
Gli **stati di tripletto** corrispondono a:

$$\begin{cases} s' = 1, & m'_s = +1 \\ s' = 1, & m'_s = 0 \\ s' = 1, & m'_s = -1 \end{cases}$$

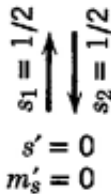
e gli spin degli elettroni sono paralleli



La Figura di destra mostra due vettori di lunghezza $s = \frac{1}{2}$ sommati per formare un vettore di lunghezza $s' = 0$, che può avere componente z solo pari 0.



Triplet



Singlet

Lo **stato di singoletto** corrisponde a:

$$\{s' = 0, \quad m'_s = 0\}$$

e gli spin degli elettroni sono antiparalleli



5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

Possiamo adesso costruire la funzione d'onda totale dell'atomo moltiplicando l'autofunzione orbitale spaziale con l'autofunzione di spin:

$$\psi_{TOT} = (\text{autofunzione spaziale}) \times (\text{autofunzione di spin})$$

La simmetria di ψ_{TOT} dipende dalla simmetria di ciascuno dei due fattori, e poiché ci sono due possibilità per l'autofunzione spaziale e due per l'autofunzione di spin, abbiamo quattro combinazioni possibili.

Poiché dobbiamo soddisfare il principio di esclusione di Pauli per cui ψ_{TOT} deve essere antisimmetrica, abbiamo che solo due casi sono possibili:

$$\psi_{TOT} = (\text{autofunzione spaziale simmetrica}) \times (\text{autofunzione di spin antisimmetrica}), \text{ stati di singoletto}$$

$$\psi_{TOT} = (\text{autofunzione spaziale antisimmetrica}) \times (\text{autofunzione di spin simmetrica}), \text{ stati di tripletto}$$

Ne segue che stati descritti dall'autofunzione spaziale simmetrica sono sempre stati di singoletto ($s' = 0$), mentre stati descritti da autofunzioni spaziale antisimmetriche sono stati di tripletto ($s' = 1$).

Atomi di elio con $s' = 0$ sono detti **paraelio**, mentre atomi con $s' = 1$ costituiscono l'**ortoelio**.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

Evidenziamo altre proprietà delle autofunzioni simmetriche e antisimmetriche.

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

Consideriamo una tale situazione per un caso in cui le variabili spaziali dei due elettroni abbiano quasi gli stessi valori.

Allora $\psi_a(1) \approx \psi_a(2)$, dove il membro sinistro viene calcolato nelle coordinate dell'elettrone 1, che sono quasi uguali alle coordinate dell'elettrone 2 (membro di destra).

Per la stessa ragione, $\psi_b(1) \approx \psi_b(2)$.

Di conseguenza:

$$\psi_a(1)\psi_b(2) \approx \psi_b(1)\psi_a(2)$$

e quindi nel caso dell'autofunzione spaziale antisimmetrica:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_b(1)\psi_a(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] = 0$$

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_b(1)\psi_a(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] = 0$$

$\psi_{TOT} =$ (autofunzione spaziale antisimmetrica) \times (autofunzione di spin simmetrica), stati di tripletto



Il risultato è che la densità di probabilità sarà molto bassa quando gli elettroni nello stato di tripletto hanno coordinate simili, cioè quando sono vicini.

Poiché c'è poca probabilità di trovarli vicini, gli elettroni nello stato di tripletto si comportano come se si respingessero a vicenda.

Questo non ha nulla a che vedere con la repulsione coulombiana, poiché abbiamo assunto fin dall'inizio del nostro trattamento che non ci sia alcuna interazione esplicita tra gli elettroni.

Piuttosto, ciò è dovuto alle proprietà delle autofunzioni spaziali antisimmetriche.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

Le autofunzioni spaziali simmetriche hanno proprietà inverse.

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

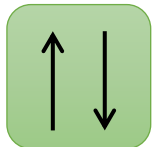
Se l'autofunzione spaziale per i due elettroni è simmetrica, e per caso hanno quasi le stesse coordinate, allora:

$$\psi_a(1)\psi_b(2) \approx \psi_b(1)\psi_a(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] = \sqrt{2}\psi_b(1)\psi_a(2)$$

Quindi la densità di probabilità sarà $2\psi_b^*(1)\psi_a^*(2)\psi_b(1)\psi_a(2)$ quando i due elettroni con un'autofunzione spaziale simmetrica sono vicini.

$\psi_{TOT} = (\text{autofunzione spaziale simmetrica}) \times (\text{autofunzione di spin antisimmetrica}), \text{ stati di singoletto}$

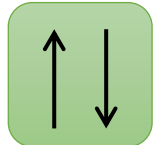


Questo è il doppio del valore medio su tutto lo spazio della densità di probabilità per l'autofunzione spaziale simmetrica. Quindi, c'è una probabilità particolarmente alta di trovare i due elettroni non interagenti vicini se la loro autofunzione spaziale è simmetrica.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

$\psi_{TOT} = (\text{autofunzione spaziale simmetrica}) \times (\text{autofunzione di spin antisimmetrica}), \text{ stati di singoletto}$



Pertanto, se gli spin dei due elettroni sono "antiparalleli" e l'autofunzione di spin è il singoletto antisimmetrico, l'autofunzione spaziale deve essere simmetrica e gli elettroni nello stato singoletto si comportano come se si attraessero, poiché c'è una grande probabilità di trovarli vicini.

Il requisito che una descrizione accurata del sistema debba utilizzare un'autofunzione totale antisimmetrica rispetto allo scambio delle etichette degli elettroni porta a un accoppiamento tra le loro variabili di spin e spazio.

Gli elettroni si comportano come se si muovessero sotto l'influenza di una forza il cui segno dipende dall'orientamento relativo dei loro spin. Questa è chiamata forza di scambio. Si tratta di un effetto puramente meccanico-quantistico, senza alcuna analogia classica.

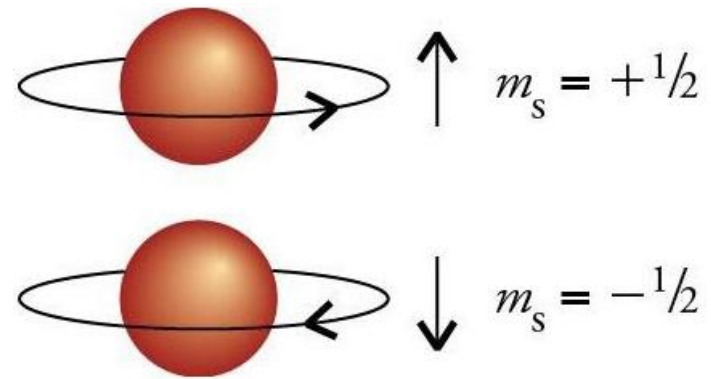
Le forze di scambio non sorgono tra due elettroni che sono sempre vincolati a rimanere lontani.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

Un esempio sono gli elettroni in due atomi di idrogeno che sono ben separati l'uno dall'altro.

In effetti, nessuno dei requisiti di indistinguibilità deve essere considerato per una coppia di particelle identiche che sono così distanti che le loro funzioni d'onda non si sovrappongono.



Il motivo è semplicemente che queste particelle possono essere distinte l'una dall'altra attraverso misurazioni appropriate.

Le forze di scambio, tuttavia, sorgono tra due elettroni nello stesso atomo, o tra due neutroni o protoni nello stesso nucleo.

Mostreremo questo considerando i livelli energetici a bassa energia dell'atomo di elio.

La Figura indica l'origine dei primi livelli energetici dell'atomo di elio.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

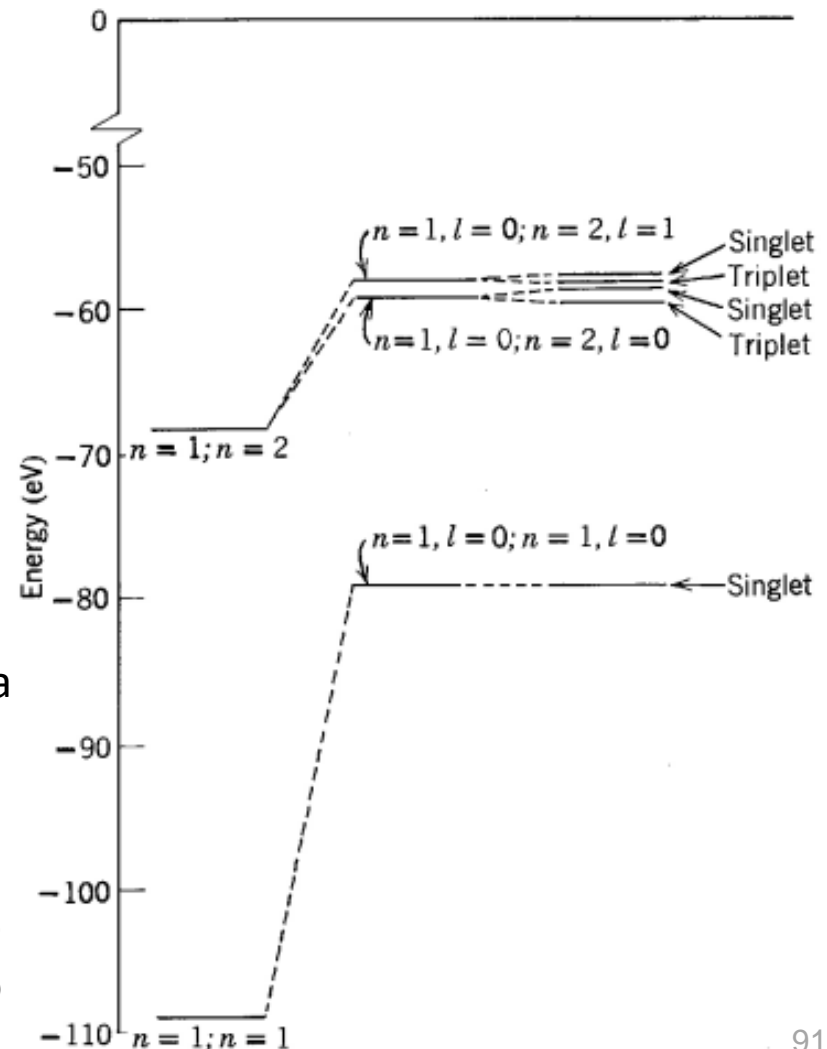
5.3.4 L'atomo di elio

Il lato sinistro della figura mostra le energie dei livelli che si troverebbero se non ci fosse alcuna interazione coulombiana tra i suoi elettroni. In tal caso, l'energia totale sarebbe semplicemente la somma delle energie di un atomo a un elettrone per ciascun elettrone che si muove attorno al nucleo con $Z = 2$, in stati descritti dalle autofunzioni dell'atomo a un elettrone con i numeri quantici indicati.

$$E_{n=1} = 2 \times 4(-13.6 \text{ eV}) = -108.8 \text{ eV}$$

Il lato destro della Figura mostra l'effetto della forza di scambio.

Negli stati di tripletto, gli elettroni tendono a mantenersi distanti, mentre nello stato di singoletto tendono a stare vicini.



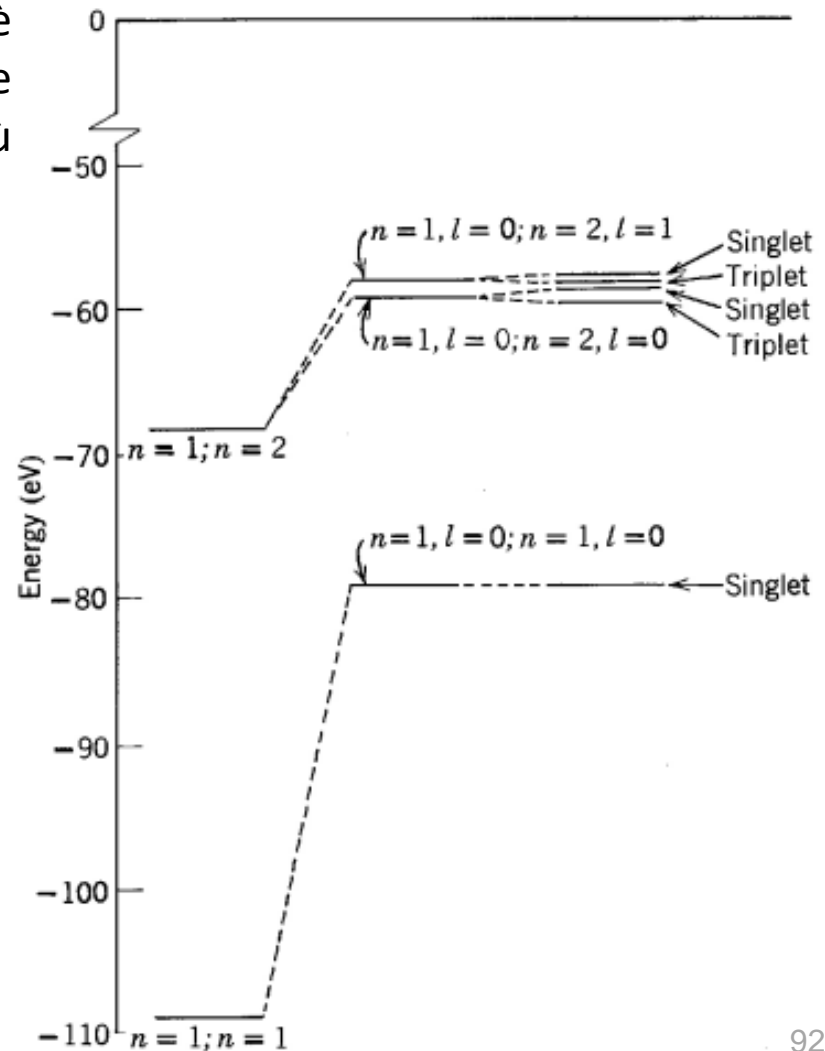
5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

Pertanto, l'interazione coulombiana tra loro è relativamente meno efficace nell'aumentare l'energia dell'atomo negli stati di tripletto e più efficace nello stato di singoletto.

Parte della degenerazione di m_s (presente negli atomi a un elettrone) viene anch'essa rimossa dall'interazione coulombiana tra gli elettroni, e i livelli si dividono ulteriormente in stati di singoletto e tripletto.

Risultati quantitativi in buon accordo con le misurazioni possono essere ottenuti dalla meccanica quantistica aggiungendo i valori attesi delle energie dovute alla repulsione coulombiana tra i due elettroni alle energie ottenute assumendo nulla l'interazione elettrone-elettrone.



5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

$\psi_{TOT} = (\text{autofunzione spaziale antisimmetrica}) \times (\text{autofunzione di spin simmetrica}), \text{ stati di tripletto}$



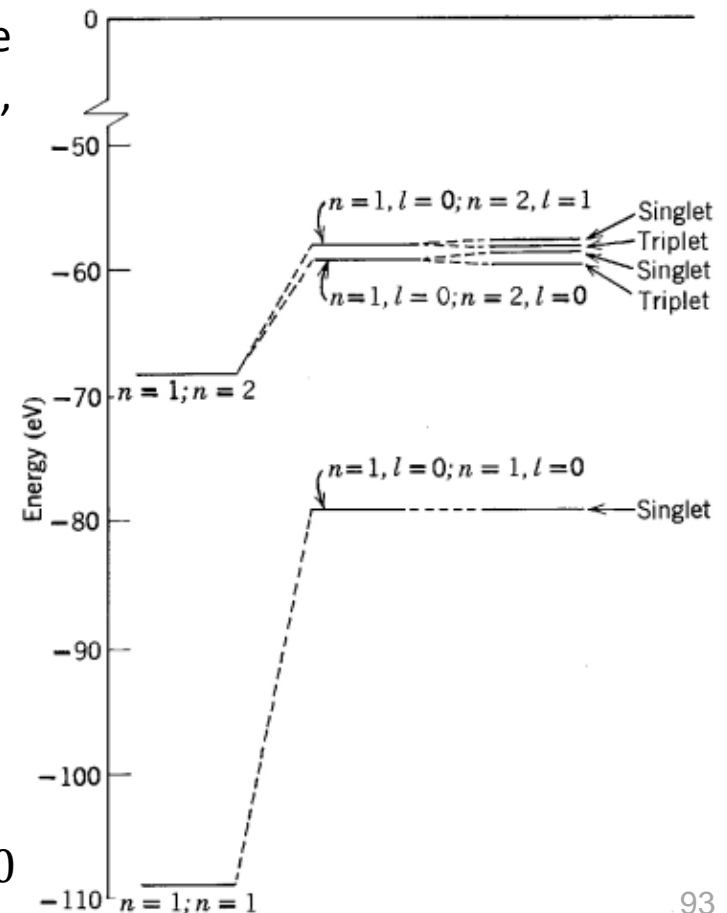
Autofunzioni totali antisimmetriche, composte dalle autofunzioni di atomi a un elettrone per $Z = 2$, sono usate per calcolare i valori attesi.

È particolarmente interessante notare dalla Figura che non esiste un livello di tripletto corrispondente al livello di singoletto nello stato fondamentale.

Questo è assente perché l'autofunzione spaziale antisimmetrica, che deve essere usata per moltiplicare l'autofunzione di spin simmetrica del tripletto, ha la forma:

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(1)\psi_a(2)] = 0$$



5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.4 L'atomo di elio

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(1)\psi_a(2)] = 0$$

Il valore è identicamente pari a zero nello stato fondamentale poiché i numeri quantici spaziali di entrambi gli elettroni hanno gli stessi valori: $n = 1, l = 0, m_l = 0$.

In accordo con il principio di esclusione, nello stato fondamentale si trova solo il livello di singoletto, poiché i numeri quantici di spin dei due elettroni devono essere diversi, cioè i due elettroni devono avere spin "antiparalleli".

Storicamente, l'argomento è stato sviluppato nell'ordine opposto. Il fatto sperimentale che lo spettro dell'elio non mostri questo livello di tripletto fornì la prova principale che portò Pauli alla scoperta del principio di esclusione.

Le transizioni tra stati di singoletto e stati di tripletto sono improbabili, perché richiedono un ri-orientamento dello spin, possibile solo se ci sono in gioco forze che sono dipendenti dallo spin. Per questo motivo, possiamo considerare ortoelio e paraelio come due gas diversi.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.5 Struttura elettronica degli atomi a molti elettroni

Vediamo ora come utilizzare il Principio di Esclusione di Pauli per determinare la configurazione elettronica degli atomi a molti elettroni.

Prima di tutto, determiniamo il numero di combinazioni dei numeri quantici m_l e m_s possibili per ciascun valore di momento angolare l .

Questo ci restituirà il numero massimo di elettroni che possono essere accomodati nello stato nl .

Sappiamo che per ogni valore di l ci sono $2l + 1$ valori possibili di m_l e per ogni coppia l, m_l possiamo avere un elettrone con lo spin positivo e uno negativo ($m_s = \pm \frac{1}{2}$).

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3 \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 \\ m_l &= -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, l \end{aligned}$$

Ne segue che in ogni stato nl possono essere disposti un numero massimo di elettroni pari a $2(2l + 1)$ senza violare il principio di Pauli.

Questo è riassunto nel seguente schema:

Momento angolare l	0	1	2	3	4
Simbolo	s	p	d	f	g
Numero di occupazione, $2(2l + 1)$	2	6	10	14	18

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.5 Struttura elettronica degli atomi a molti elettroni

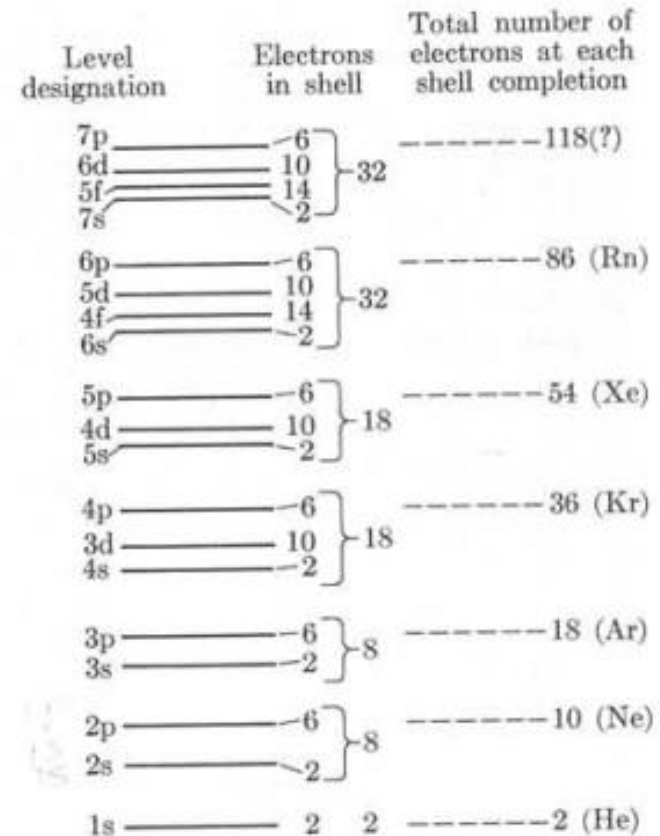
Momento angolare l	0	1	2	3	4
Simbolo	s	p	d	f	g
Numero di occupazione, $2(2l + 1)$	2	6	10	14	18

Nel processo di riempimento degli elettroni a partire da $Z = 1$, gli elettroni occupano gli stati energetici più bassi disponibili, ognuno riempito fino al massimo numero ammesso dal principio di esclusione.

Una volta che uno stato nl ha ricevuto la sua quota completa di elettroni, lo stato successivo inizia a riempirsi.

L'ordine in cui i successivi stati nl si riempiono è indicato in Figura.

Ci possono essere lievi cambiamenti per alcuni atomi particolari, ma in generale l'ordine è come mostrato.



5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.5 Struttura elettronica degli atomi a molti elettroni

Osserviamo innanzitutto alcune “lacune energetiche”; cioè, regioni in cui la differenza di energia tra due stati o livelli è molto più grande rispetto a quella tra livelli al di sotto o al di sopra.

I livelli energetici raggruppati tra due lacune energetiche costituiscono un **guscio** (shell).

Ogni stato nl che compone un guscio è chiamato sotto-guscio (subshell).

Il numero massimo di elettroni nei gusci successivi completi si verifica precisamente a $Z = 2, 10, 18, 36, 54$ e 86 che sono i gas nobili, come richiesto dalle evidenze sperimentali.

Potrebbe esserci un altro gas nobile a $Z = 118$, ma nessun atomo con un numero così alto di elettroni è stato trovato in natura o ancora prodotto artificialmente.

Level designation	Electrons in shell	Total number of electrons at each shell completion
7p 6d 5f 7s	6 10 14 2	32 ----- 118(?)
6p 5d 4f 6s	6 10 14 2	32 ----- 86 (Rn)
5p 4d 5s	6 10 2	18 ----- 54 (Xe)
4p 3d 4s	6 10 2	18 ----- 36 (Kr)
3p 3s	6 2	8 ----- 18 (Ar)
2p 2s	6 2	8 ----- 10 (Ne)
1s	2	2 ----- 2 (He)

La configurazione elettronica dello stato fondamentale degli atomi dei diversi elementi chimici è riportata in Tabella

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.5 Struttura elettronica degli atomi a molti elettroni

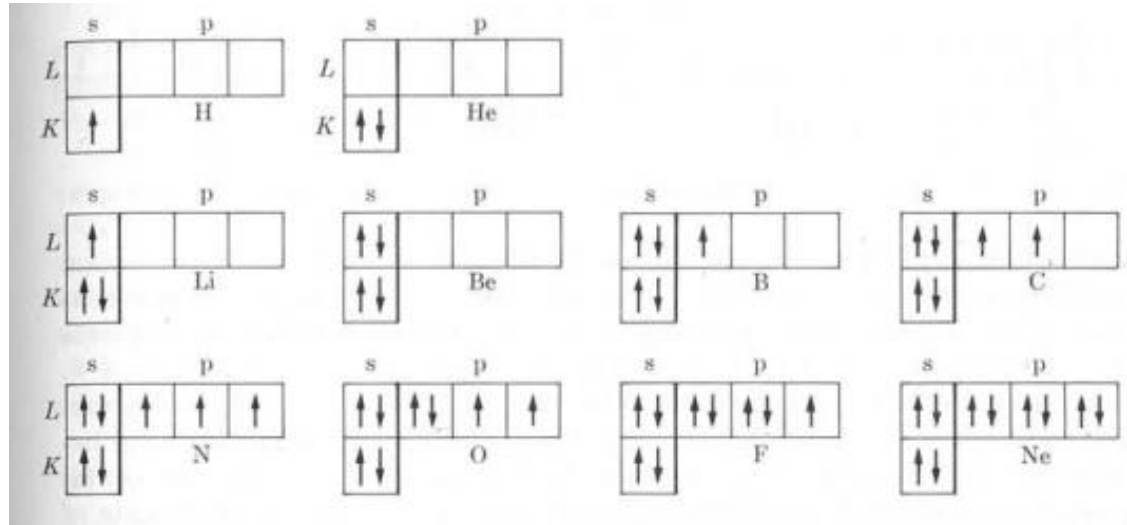
Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV	Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV
1	H	2S	$1s$	13.595	52	Te	3P_2	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	9.01
2	He	1S	$1s^2$	24.581	53	I	$^2P_{3/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	10.454
3	Li	2S	[He] $2s$	5.390	54	Xe	1S	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	12.127
4	Be	1S	$2s^2$	9.320	55	Cs	2S	[Xe] $6s$	3.893
5	B	$^2P_{1/2}$	$2s^2 2p$	8.296	56	Ba	1S	$6s^2$	5.210
6	C	3P_0	$2s^2 2p^2$	11.256	57	La	$^2D_{3/2}$	$5d 6s^2$	5.61
7	N	4S	$2s^2 2p^3$	14.545	58	Ce	1G_4	$4f 5d 6s^2$	6.54
8	O	3P_2	$2s^2 2p^4$	13.614	59	Pr	$^4I_{9/2}$	$4f^3 6s^2$	5.48
9	F	$^2P_{3/2}$	$2s^2 2p^5$	17.418	60	Nd	4I_1	$4f^4 6s^2$	5.51
10	Ne	1S	$2s^2 2p^6$	21.559	61	Pm	$^6H_{5/2}$	$4f^5 6s^2$	
11	Na	2S	[Ne] $3s$	5.138	62	Fm	7F_0	$4f^6 6s^2$	5.6
12	Mg	1S	$3s^2$	7.644	63	Eu	8S	$4f^7 6s^2$	5.67
13	Al	$^2P_{1/2}$	$3s^2 3p$	5.984	64	Gd	9D_2	$4f^7 5d 6s^2$	6.16
14	Si	3P_0	$3s^2 3p^2$	8.149	65	Tb	$^6H_{15/2}$	$4f^9 6s^2$	6.74
15	P	4S	$3s^2 3p^3$	10.484	66	Dy	5I_8	$4f^{10} 6s^2$	6.82
16	S	3P_2	$3s^2 3p^4$	10.357	67	Ho	$^4I_{15/2}$	$4f^{11} 6s^2$	
17	Cl	$^2P_{3/2}$	$3s^2 3p^5$	13.01	68	Er	3H_6	$4f^{12} 6s^2$	
18	Ar	1S	$3s^2 3p^6$	15.755	69	Tm	$^2F_{7/2}$	$4f^{13} 6s^2$	
19	K	2S	[Ar] $4s$	4.339	70	Yb	1S	$4f^{14} 6s^2$	6.22
20	Ca	1S	$4s^2$	6.111	71	Lu	$^2D_{3/2}$	$4f^{14} 5d 6s^2$	6.15
21	Sc	$^2D_{3/2}$	$3d 4s^2$	6.54	72	Hf	3F_2	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	7.0
22	Ti	3F_2	$3d^2 4s^2$	6.83	73	Ta	$^4F_{3/2}$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	7.88
23	V	$^4F_{3/2}$	$3d^3 4s^2$	6.74	74	W	5D_0	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	7.98
24	Cr	7S	$3d^5 4s$	6.764	75	Re	6S	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	7.87
25	Mn	6S	$3d^5 4s^2$	7.432	76	Os	5D_4	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	8.7
26	Fe	5D_4	$3d^6 4s^2$	7.87	77	Ir	$^4F_{9/2}$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	9.2
27	Co	$^4F_{9/2}$	$3d^7 4s^2$	7.86	78	Pt	3D_3	$4f^{14} 5d^8 6s^2$	8.88
28	Ni	3F_4	$3d^8 4s^2$	7.633	79	Au	2S	[Xe, $4f^{14} 5d^{10}$] $6s$	9.22
29	Cu	2S	$3d^{10} 4s$	7.724	80	Hg	1S	$6s^2$	10.434
30	Zn	1S	$3d^{10} 4s^2$	9.391	81	Tl	$^2P_{1/2}$	$6s^2 6p$	6.106
31	Ga	$^2P_{1/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p$	6.00	82	Pb	3P_0	$6s^2 6p^2$	7.415
32	Ge	3P_0	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	7.88	83	Bi	4S	$6s^2 6p^3$	7.287
33	As	4S	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	9.81	84	Po	3P_2	$6s^2 6p^4$	8.43
34	Se	3P_2	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	9.75	85	At	$^2P_{3/2}$	$6s^2 6p^5$	
35	Br	$^2P_{3/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.84	86	Rn	1S	$6s^2 6p^6$	10.745
36	Kr	1S	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	13.996	87	Fr	2S	[Rn] $7s$	
37	Rb	2S	[Kr] $5s$	4.176	88	Ra	1S	$7s^2$	5.277
38	Sr	1S	$5s^2$	5.692	89	Ac	$^2D_{3/2}$	$6d 7s^2$	6.9
39	Y	$^2D_{3/2}$	$4d 5s^2$	6.377	90	Th	3F_2	$6d^2 7s^2$	
40	Zr	3F_2	$4d^2 5s^2$	6.835	91	Pa	$^4K_{11/2}$	$5f^2 6d 7s^2$	
41	Nb	$^6D_{1/2}$	$4d^4 5s$	6.881	92	U	5L_6	$5f^3 6d 7s^2$	4.0
42	Mo	7S	$4d^5 5s$	7.10	93	Np	$^6L_{11/2}$	$5f^4 6d 7s^2$	
43	Tc	6S	$4d^5 5s^2$	7.228	94	Pu	7F_0	$5f^6 7s^2$	
44	Ru	5F_5	$4d^7 5s$	7.365	95	Am	8S	$5f^7 7s^2$	
45	Rh	$^4F_{9/2}$	$4d^8 5s$	7.461	96	Bk	9D_2	$5f^7 6d 7s^2$	
46	Pd	1S	$4d^{10}$	8.33	97	Cf		$(5f^8 6d 7s^2)$	
47	Ag	2S	$4d^{10} 5s$	7.574	98	E		$(5f^9 6d 7s^2)$	
48	Cd	1S	$4d^{10} 5s^2$	8.991	99	E		$(5f^{10} 6d 7s^2)$	
49	In	$^2P_{1/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p$	5.785	100	Fm		$(5f^{11} 6d 7s^2)$	
50	Sn	3P_0	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	7.342	101	Mv			
51	Sb	4S	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	8.639	102	No			
					103	Lw			

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.5 Struttura elettronica degli atomi a molti elettroni

È istruttivo vedere o come sono costruiti i primi 10 elementi. Ciò è mostrato nei diagrammi a blocchi della Figura.

I sotto-gusci s hanno un blocco che ospita due elettroni con spin opposti, e i sotto-gusci p hanno tre blocchi ($m_l = -1, 0, +1$) che ospitano sei elettroni.



Si deve notare che nel riempimento di un sotto-guscio p, abbiamo sempre disposto quanti più elettroni con spin paralleli possibile.

Questo perché è noto sperimentalmente che:

lo spin risultante dello stato fondamentale degli atomi ha il valore più grande possibile compatibile con il principio di esclusione

un risultato noto come **regola di Hund**.

Questa regola può essere spiegata come segue.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.5 Struttura elettronica degli atomi a molti elettroni

Sappiamo, dalla nostra discussione sull'atomo di elio, che lo stato fondamentale deve essere quello in cui la repulsione tra gli elettroni è minima, e ciò richiede la massima antisimmetria nella parte spaziale della funzione d'onda.

$\psi_{TOT} = (\text{autofunzione spaziale antisimmetrica}) \times (\text{autofunzione di spin simmetrica}), \text{ stati di tripletto}$

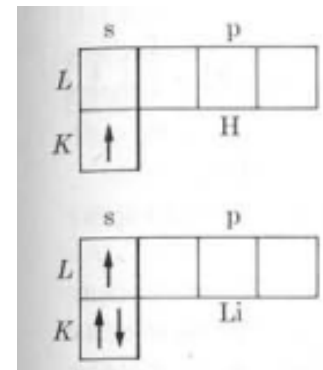


Poiché la funzione d'onda totale deve essere antisimmetrica, concludiamo che lo stato fondamentale corrisponde alla massima simmetria della funzione d'onda di spin, che si verifica quando gli spin degli elettroni sono il più paralleli possibile.

Ci sono altri aspetti interessanti che vale la pena menzionare in relazione alla Figura.

Per esempio, l'idrogeno ha un singolo elettrone 1s e il litio un singolo elettrone 2s, ma nell'atomo di litio l'elettrone 2s ha a disposizione i livelli 2p relativamente vicini, oltre ad avere una minore energia di ionizzazione (5.5 eV rispetto ai 13.6 eV dell'idrogeno).

Queste differenze spiegano il distinto comportamento metallico del litio, non osservato nell'idrogeno.



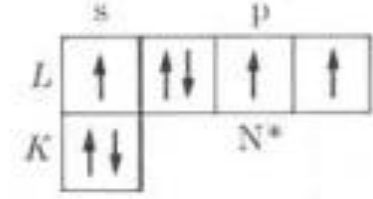
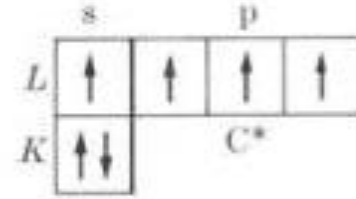
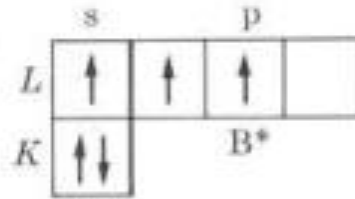
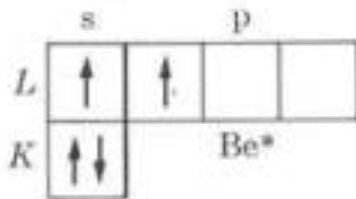
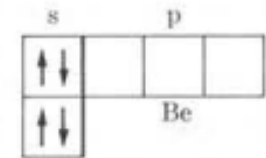
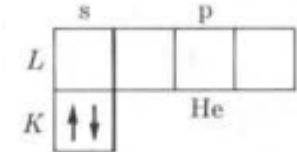
5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.5 Struttura elettronica degli atomi a molti elettroni

Allo stesso modo, l'elio e il berillio hanno i livelli 1s e 2s completi, rispettivamente.

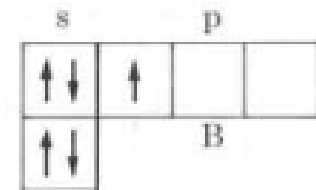
Tuttavia, l'elio è un gas inerte, mentre il berillio no.

Questo perché uno degli elettroni 2s nel berillio può essere eccitato a un livello 2p vicino, risultando nello stato eccitato mostrato in Figura,



che corrisponde alla valenza 2 osservata nei composti del berillio.

Questa eccitazione richiede un'energia di circa 2,7 eV, mentre nel caso dell'elio l'energia minima di eccitazione è di circa 20 eV.

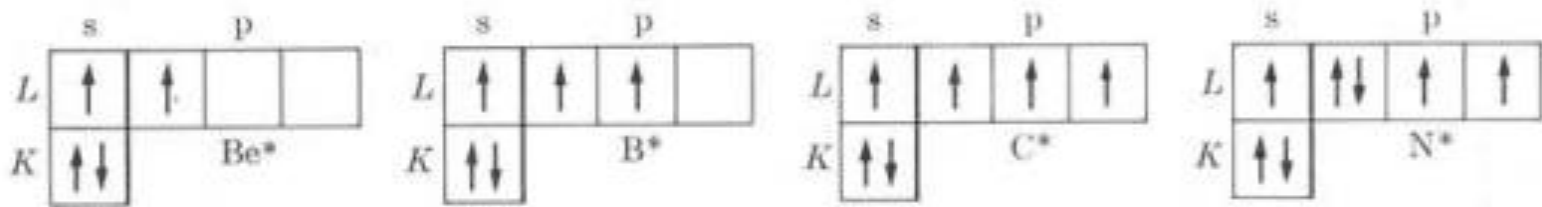


Allo stesso modo, nel caso del boro, il primo stato eccitato può essere ottenuto spostando un elettrone 2s in uno stato 2p, come mostrato nella Figura, il che richiede un'energia di 3,6 eV.

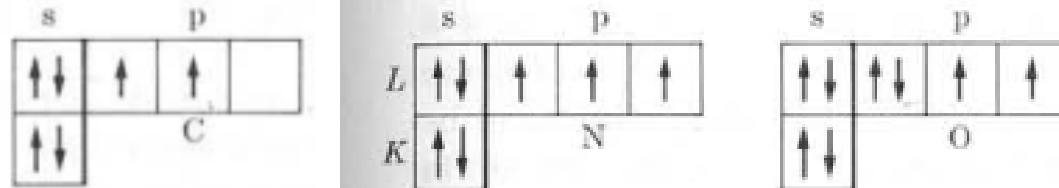
Questo stato spiega la trivalenza del boro.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.5 Struttura elettronica degli atomi a molti elettroni



La situazione negli atomi di carbonio, azoto e ossigeno è più complicata perché si possono produrre stati eccitati riorientando lo spin e i momenti angolari orbitali degli elettroni p.



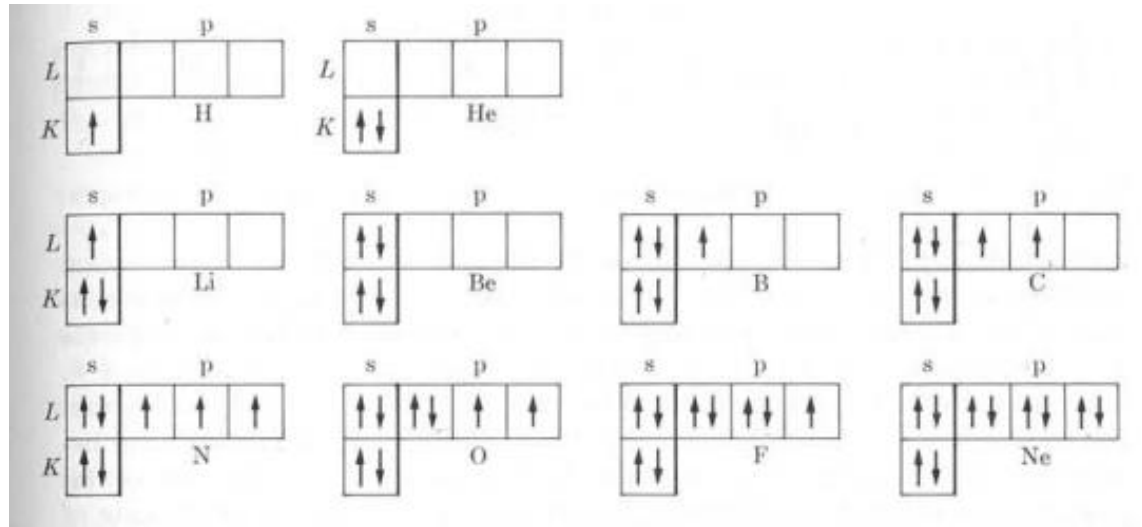
Un importante stato eccitato del carbonio è mostrato in Figura, che spiega la tetravalenza del carbonio in molti dei suoi composti.

Possiamo riassumere la nostra analisi dicendo che le proprietà chimiche e fisiche di un elemento chimico dipendono dalla configurazione elettronica dello stato fondamentale, così come dai livelli eccitati vicini.

5.3 ATOMI A MOLTI ELETTRONI

5.3.5 Struttura elettronica degli atomi a molti elettroni

Ad esempio, ciò che caratterizza un gas inerte è che è composto da gusci completi e che, per eccitare uno dei suoi elettroni, è necessaria un'energia relativamente elevata a causa della grande differenza energetica che separa l'ultimo livello completo dal primo livello non occupato.



D'altra parte, atomi come litio, sodio, potassio, ecc.—con $Z = 3, 11, 19$ sono composti da gusci chiusi più un elettrone nel primo livello al di sopra della lacuna energetica.

Quindi il litio ha un guscio K completo e un elettrone 2s; il sodio ha gusci K e L completi e un elettrone 3s, e così via.

Quest'ultimo elettrone è legato debolmente e determina il comportamento metallico di questi elementi.

Quando aumenta il numero di elettroni oltre gli ultimi gusci completi, la situazione diventa sempre più complessa.