

Spin dell'elettrone

Considerare lo **spin** dell'elettrone s (sia σ la variabile fisica corrispondente).

Analogamente a come fatto per L^2 e L_z , trovare autostati e autofunzioni di s^2 e s_z .

(NB: non ci sono problemi, possiamo quantizzarli **indipendentemente** dalle altre variabili finchè nell'hamiltoniana non compaiono!)

Fattorizzazione della funzione d'onda in parte **orbitale** e **di spin**:

$$\Phi(\mathbf{r}, \sigma) = \phi(\mathbf{r})\chi(\sigma)$$

Per 1 elettrone:

$$s^2\chi = \hbar^2s(s+1)\chi \quad \text{con } s = 1/2$$

$$s_z\chi = \hbar m_s\chi \quad \text{con } m_s = \pm 1/2$$

stati identificabili con $|n, \ell, m, m_s\rangle$

Due possibili stati di spin: $m_s = \pm 1/2$ (\uparrow o \downarrow) \Rightarrow

**due elettroni possibili in ogni orbitale
per il principio di esclusione di Pauli**

Interazione spin-orbita

Considerare lo **spin** dell'elettrone s .

Il moto orbitale di un elettrone in un potenziale $V(\mathbf{r})$ dipende dallo spin !

All'ordine più basso in v/c , l'interazione spin-orbita è descritta dall'Hamiltoniana:

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{s} \cdot (\vec{\nabla}V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}).$$

- $V(\mathbf{r}) = U(r) \Rightarrow H_{so}$ ha la forma:

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} r \frac{dU(r)}{dr} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$$

dove \mathbf{l} è il momento angolare orbitale dell'elettrone.

- $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ è il **momento angolare totale** dell'elettrone
- Per uno ione idrogenoide (nucleo di carica $Z|e| + 1$ elettrone) si ha che:
 l^2, j^2, j_z, I ed H commutano fra loro, dove I è l'operatore parità [$I\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r})$].
- mentre l_z ed s_z non commutano con H , allora n, ℓ, m, m_s non sono più "buoni" numeri quantici. Lo sono invece ad esempio n, j, ℓ, m_j .
- Considerando $H = H_0 + H_{so}$ (H_0 con termine cinetico in \mathbf{p}^2 e potenziale), l'interazione spin-orbita H_{so} è trattabile come perturbazione su H_0 .
- Al primo ordine lo stato fondamentale non è modificato.

OLTRE L'ATOMO DI IDROGENO

Con $Z \geq 1$ diversi casi possibili:

- $N = Z$: atomo neutro
- $1 \leq N < Z$: ione positivo
- $N > Z$: ione negativo

(in genere: possibile un solo ione negativo e più positivi)

- $I_n =$ **energia di (n -sima) ionizzazione**: energia ceduta all'atomo per estrarre un elettrone (l' n -simo elettrone)
- $A =$ **affinità elettronica**: energia ceduta dall'atomo per legare un elettrone extra

Schema dell'energia totale del sistema

Hamiltoniana del sistema NUCLEO + ELETTRONI

$$H(Z, N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{p_n^2}{2m_n} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}},$$

con m_n e \mathbf{r}_n rispettivamente massa e posizione del nucleo.
Fissiamo Z .

$N = Z$ Atomo neutro \Rightarrow risolvo $H(Z, N)\Psi = E_0\Psi$ e trovo
stato fondamentale (autovalore E_0)

$N = Z - 1$ Ione negativo \Rightarrow risolvo $H(Z, N)\Psi = E^+\Psi$ e trovo
stato fondamentale (autovalore E^+) $\Rightarrow E^+ = E_0 + I_1$

- in generale: le energie di ionizzazione sommate a E_0 sono gli autovalori di $H(Z, N)$ corrispondenti agli stati fondamentali dei diversi ioni (diversi N)

Approssimazione massa infinita del nucleo

- Nel caso dell'atomo di H:

$$E_{rel.,n} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} (\text{esatto})$$

Nell'ipotesi di nucleo fisso:

$$\bar{E}_{rel.,n} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} (\text{approssimazione massa infinita})$$

Precisione relativa:

$$\left| \frac{\bar{E}_{rel.,n} - E_{rel.,n}}{E_{rel.,n}} \right| \approx \frac{m_e}{m_p} \approx 0.5 \cdot 10^{-3}$$

- Nel caso dell'atomo di He:

$$\left| \frac{\bar{E}_{rel.,n} - E_{rel.,n}}{E_{rel.,n}} \right| \approx \frac{m_e}{4m_p} \approx 0.1 \cdot 10^{-3}$$

Stime approssimate, ma comunque errore relativo per gli autovalori di H entro l'1% tenendo il nucleo fisso all'origine:

$$H(Z, N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

⇒ **Problema di N elettroni in interazione fra loro nel campo esterno del nucleo**
(comunque complicato!)

Atomi multielettronici: configurazioni elettroniche

Hamiltoniana di N elettroni nel campo del nucleo $+Ze$:

$$H(Z, N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

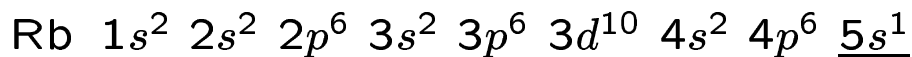
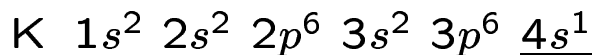
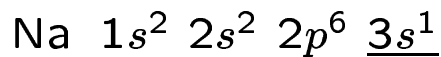
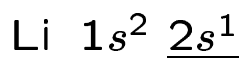
Da qui si possono ricavare alcune proprietà generali?

Non conosciamo le autofunzioni elettroniche, ma indichiamole comunque con $1s, 2s, 3s \dots$ in riferimento ai **nodi** (sola analogia possibile con l'atomo di H).

Ogni autofunzione può essere occupata da 2 elettroni (se teniamo conto dello spin) per il principio di esclusione di Pauli

Atomi dei metalli alcalini

Configurazioni elettroniche atomi gruppo I A:

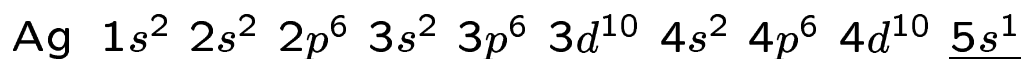
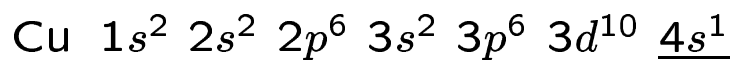


In generale: $\boxed{\text{X} : [\dots]ns^1}$

Stati ns e np pieni formano già un **guscio completo**.

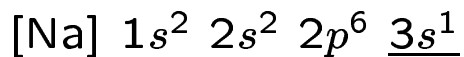
Confrontare con:

Configurazioni elettroniche atomi gruppo I B:



guscio completo dopo il riempimento degli orbitali d

Struttura a gusci dell'atomo di Na



$$\langle r \rangle_{1s} = 0.05 \text{ \AA} \ll$$

$$\langle r \rangle_{2p} = 0.28 \text{ \AA} <$$

$$\langle r \rangle_{2s} = 0.32 \text{ \AA} \ll$$

$$\langle r \rangle_{3s} = 1.55 \text{ \AA}$$

Osservazioni:

- $\langle r \rangle_{1s} = 0.05 \text{ \AA}$ ($\approx 1/10$ del raggio dell' $1s$ di H): l'elettrone risente di un nucleo con più carica ($Z=11$); ricordare che $\langle r \rangle \sim 1/Z \dots$
- Eccitazioni e ionizzazione interessano tipicamente l'elettrone **più esterno** ($3s$), o **elettrone ottico** (perchè l'eccitazione $3s \rightarrow 3p$ corrisponde a una riga gialla a 2.1 eV ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$), zona del visibile).
- L'eccitazione $3s \rightarrow 3p$ (la riga gialla) è possibile per la **scomparsa della degenerazione coulombiana** (era $E_{3s}(\text{H}) = E_{3p}(\text{H})$)
- $\ell = 0, 1:$ $E_{nl}(\text{Na}) < E_{nl}(\text{H})$
 $\ell \geq 2:$ $E_{nl}(\text{Na}) \approx E_{nl}(\text{H})$

Hamiltoniana modello per gli atomi dei metalli alcalini

La struttura degli atomi dei metalli alcalini è dunque:

nucleo = $+Ze$, $N = Z$ di cui $\begin{cases} [N - 1] & e^- \text{ in gusci chiusi} \\ 1 & \text{elettrone ottico} \end{cases}$

L'**elettrone ottico** è **“disaccoppiato”** dal nucleo e dagli altri elettroni (orbita spazialmente separata);

vede gli elettroni più interni in una posizione “media” \Rightarrow dall'Hamiltoniana del sistema:

$$H(Z, N) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

ad un'hamiltoniana modello ad 1 sola particella:

$$H_{\text{modello}} = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r} + \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} \right\rangle$$

dove \mathbf{r} e \mathbf{p} sono le coordinate dell'elettrone ottico, e la media $\langle \dots \rangle$ è sulle funzioni d'onda degli elettroni interni.

$$H_{\text{modello}} = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r} + U(r)$$

Potenziale dell'Hamiltoniana modello

$$U(\mathbf{r}) = U(r) = \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} \right\rangle = \sum_{i=1}^{N-1} \left\langle \phi_i \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} \right| \phi_i \right\rangle = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}|} d\mathbf{x}$$

con $\rho(\mathbf{x}) = -e \sum_{i=1}^{N-1} |\phi_i(\mathbf{x})|^2$ distribuzione di carica degli elettroni interni.

Si può scrivere:

$$U(r) = \frac{(N-1)e^2}{r} + \Delta V(r)$$

con

$$\Delta V(r) = \begin{cases} < 0 & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

potenziale attrattivo a corto raggio ($a \sim 1\text{\AA}$). Da cui:

$$H_{\text{modello}} = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r} + \Delta V(r)$$

interpretabile come "atomo di H perturbato da una estensione finita del nocciolo carico"

$\Rightarrow \Delta V(r)$ trattabile come PERTURBAZIONE

Aspetti qualitativi della perturbazione $\Delta V(r)$

Approssimazione al I ordine in $\Delta V(r)$:

$$n=1 \quad E_{100}^{(1)} = -1 \text{ Ryd} + \langle 100 | \Delta V(r) | 100 \rangle$$

$$n>1 \quad E_{n,\nu}^{(1)} = -1/n^2 \text{ Ryd} + \Delta E_{n,\nu}^{(1)}:$$

necessità di introdurre un nuovo numero quantico che nel multipletto corrispondente all' n -simo stato degenere classifica i vari stati: $\nu \equiv (\ell, m) \dots$

Considerare la matrice della perturbazione:

$$\Delta V_{\nu,\nu'} = \langle \Psi_{n\ell m} | \Delta V(r) | \Psi_{n\ell' m'} \rangle = \delta_{\nu,\nu'} \langle n\ell m | \Delta V(r) | n\ell m \rangle$$

quindi:

$$E_{n\ell m}^{(1)} = -1/n^2 \text{ Ryd} + \langle n\ell m | \Delta V(r) | n\ell m \rangle$$

Spettro di Rydberg e difetto quantico

Con tale forma della perturbazione si può dimostrare che vale per gli atomi dei metalli alcalini (ma anche per gli stati fortemente eccitati di un atomo qualunque):

$$E_{n\ell} \approx -\frac{1}{(n + \Delta_\ell)^2} \text{Ryd}$$

$\Delta_\ell < 0$ (**difetto quantico**),

da confrontarsi con lo spettro coulombiano: $E_n = -\frac{1}{n^2} \text{Ryd}$

Suggerimento:

considerare l'andamento asintotico per $r \rightarrow 0$ delle funzioni radiali: $R_{n\ell}(r) \sim n^{-3/2} u_\ell(r)$, perchè la perturbazione

agisce a piccoli r . . . ;
$$\Delta_\ell = \frac{1}{2} \int_0^{R_0} |u_\ell(r)|^2 r^2 \Delta V(r) dr < 0$$
,

con raggio d'azione della perturbazione tipicamente $R_0 \approx 2a_0$

$\Rightarrow n + \Delta_\ell$ é un **numero quantico "efficace"**

IN CONCLUSIONE: abbiamo studiato i metalli alcalini conducendoci al problema atomo di H, comunque sempre **trattando solo un elettrone**