

Dal Quark al Quasar

Pensieri di Fisica, sulla Natura e sull'Universo

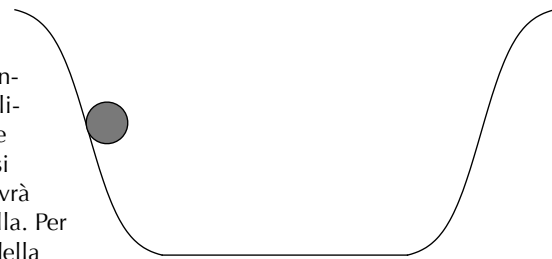
Atomi

Domenica 11 dicembre 2005

Caro Amico,

il principio di indeterminazione di Heisenberg pone un limite, pratico ma anche e soprattutto concettuale, a ciò che possiamo conoscere sperimentalmente su un sistema fisico governato dalle leggi della Meccanica Quantistica. Visto in questo senso, il suo ruolo è negativo, restrittivo. Esso tuttavia ha anche un ruolo creativo e costruttivo, se così vogliamo dire, che arricchisce di fenomeni nuovi e stravaganti il già sufficientemente variegato mondo della Fisica microscopica. Esempi di questo ruolo particolare del principio di indeterminazione di Heisenberg si trovano ad esempio nei sistemi *confinati*.

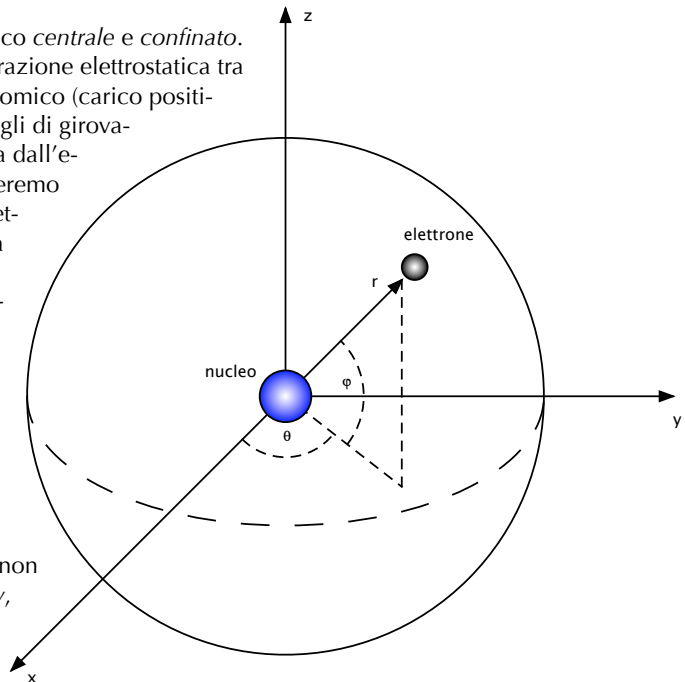
Diciamo *confinato* un qualunque sistema fisico che si sviluppi in una regione di spazio finita. In altre parole, un sistema confinato sarà caratterizzato da una qualche forma di energia potenziale che, allontanandosi sempre più da un ipotetico "centro", cresce indefinitamente, tendendo ad infinito; oppure da una qualche forma di energia potenziale che, pur non crescendo indefinitamente, è comunque più grande dell'energia cinetica massima disponibile per il sistema. Per rendere un po' meno oscure le cose, pensiamo ad un esempio classico particolarmente semplice: una pallina in una bacinella (ne vedi una sezione nella figura qui di fianco). Se nella posizione in cui si trova in figura la pallina è inizialmente ferma, essa avrà una certa energia potenziale, ed energia cinetica nulla. Per effetto della gravità tenderà a cadere verso il fondo della bacinella, acquisendo energia cinetica di traslazione (e anche di rotazione, se la pallina ha un raggio diverso da zero) a spese della sua energia potenziale. Nell'ipotesi che non vi siano attriti di sorta e che quindi nemmeno una quantità infinitesima di energia vada persa, la pallina rotolerà fino all'altra sponda della bacinella. Qui inizierà a risalirla, accumulando energia potenziale a spese della sua energia cinetica, finché quest'ultima diventerà zero. Questo avverrà esattamente alla stessa altezza da cui la pallina era partita, per via della legge di conservazione dell'energia. Benché la bacinella abbia un bordo che non è infinito, esso è comunque invalicabile per la pallina, che resterà per sempre *confinata* al suo interno, almeno finché qualcuno, dall'esterno, non le darà energia cinetica sufficiente (ad esempio con una spinta) da oltrepassare il bordo, e liberarsi. Se per ipotesi immaginassimo una bacinella con delle pareti di altezza infinita, nessun valore finito dell'energia cinetica della pallina potrebbe consentirle di liberarsi. Benché l'idea di un'energia potenziale infinita sia chiaramente astratta, essa è una buona approssimazione in molti casi: ad esempio la nostra pallina che sfugge alla *barriera di potenziale* fornita dalle pareti della bacinella si ritroverebbe in giro per il pavimento della stanza; ma presto raggiungerebbe le pareti della stanza. Esse non sono di altezza infinita, tuttavia possiamo con buona approssimazione approssimarle con una barriera di potenziale infinita, perché è realisticamente difficile pensare di imprimere alla pallina un'energia cinetica tale da consentirle di scavalcare la parete di una stanza (anche qualora essa non avesse un soffitto).



Se in Meccanica Classica la distinzione tra barriere di potenziale finite e infinite è solo formale (fin tanto che l'energia totale del sistema non gli consente di superarle), in Meccanica Quantistica ci sono in realtà differenze molto significative nei due casi, ma questo sarà oggetto della nostra prossima epistola. Oggi invece, ora che abbiamo un po' più chiaro che cosa sia un sistema *confinato*, affrontiamo alcune delle particolari proprietà di questa classe di sistemi in Meccanica Quantistica. Per non fare un discorso troppo generale, e per affrontare un tema che so che ti è caro, parliamo di un caso particolare di sistemi quantistici confinati, ovvero gli atomi. Per la precisione parleremo di atomi *idrogenoidi*: come sai l'Idrogeno è l'elemento più semplice della Tavola Periodica di Mendeleev, e il suo atomo è costituito da un solo protone ed un solo elettrone. Si definiscono *idrogenoidi* gli atomi il cui nucleo è costituito da un numero arbitrario di protoni e neutroni (essi non potranno veramente essere in numero arbitrario perché dovranno soddisfare a certe leggi dettate dall'interazione nucleare forte, ma non è di questo che oggi ci occupiamo), e *un solo elettrone*. Nessun atomo neutro a parte quello dell'Idrogeno soddisfa questi requisiti, tutta-

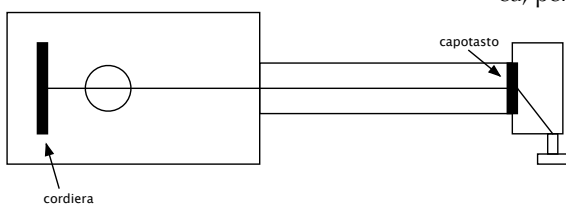
via nulla vieta di immaginare per lo meno il nucleo di un qualunque elemento chimico, privato di tutti i suoi elettroni; finalmente ne "aggiungiamo" uno, in orbita in qualche modo attorno al nucleo, e ci chiediamo quali siano le sue proprietà. Comprese queste, l'aggiunta di ulteriori elettroni porterà alcune complicazioni, ma molti dei problemi più spinosi saranno già stati risolti.

Un atomo idrogenoide è un problema quantistico *centrale e confinato*. Sul fatto che sia confinato non c'è dubbio: l'attrazione elettrostatica tra l'elettrone (carico negativamente) e il nucleo atomico (carico positivamente) *lega* l'elettrone al nucleo, impedendogli di girovagare libero per il mondo. Solo fornendo energia dall'esterno potremo, in qualche maniera che discuteremo dopo, *ionizzare* l'atomo scalzando da esso l'elettrone (come la pallina che supera il bordo della bacinella). Il problema è anche *centrale* perché gode di una particolare simmetria, detta *centrale* per l'appunto: ovvero l'energia potenziale del sistema dipende dalla posizione spaziale dell'elettrone rispetto al nucleo in una maniera particolare, ovvero solo dalla *distanza* dell'elettrone dal nucleo stesso; per questo motivo viene comodo, matematicamente, posizionare il nucleo al *centro* di un opportuno sistema di coordinate, ed esprimere la funzione d'onda dell'elettrone di un atomo idrogenoide non già in funzione delle tre coordinate spaziali x , y , e z , ma in funzione della *distanza* o *raggio* r e di due angoli, θ e φ . La figura schematizza questa idea; naturalmente, le scale non sono assolutamente rispettate, e inoltre come ben sai identificare l'elettrone con una pallina è oltremodo errato, ma questa figura serve solo per fissare le idee.

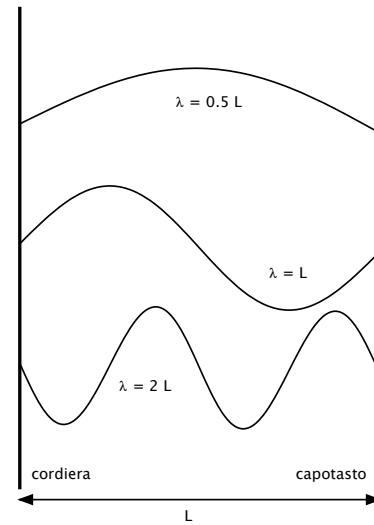


Orbene, cerchiamo di immaginarci di quali proprietà potrebbe godere un sistema quantistico centrale e confinato. Innanzitutto dobbiamo fare i conti col principio di indeterminazione di Heisenberg: se l'elettrone che si trova attorno al nucleo è *confinato*, vuol dire che potrà *sempre* conoscere la sua posizione con un'indeterminazione Δx che non sarà mai più grande della distanza *massima* che l'elettrone può avere dal nucleo. Questo perché se così non fosse l'elettrone potrebbe abbandonare il nucleo, e il sistema non sarebbe più confinato. Dire che Δx ha sempre un certo valore *finito* e non infinito vuol dire che l'indeterminazione sull'impulso (prodotto di massa e velocità) Δp dell'elettrone *non può essere zero*. La descrizione ingenua che spesso si legge sui libri di un atomo in cui gli elettroni *orbitano* attorno al nucleo come i pianeti di un sistema solare in miniatura è clamorosamente sbagliata già per il fatto che, per via del fatto che il sistema è confinato, e a causa del principio di indeterminazione di Heisenberg, non è possibile dare una descrizione della traiettoria dell'elettrone, e non è possibile assegnare ad esso un ben preciso impulso, ovvero una ben precisa velocità. Non possiamo assegnare ad esso nemmeno una ben precisa posizione, perché se così facessimo Δx tenderebbe a zero, Δp di conseguenza tenderebbe ad infinito e l'energia cinetica dell'elettrone (che dipende dal quadrato di p , come abbiamo visto) sarebbe anch'essa indeterminata senza un limite superiore; ovvero, cercare di misurare la posizione dell'elettrone di un atomo lo scalza via dall'atomo stesso, per via del principio di indeterminazione di Heisenberg.

Il delicato gioco che nella relazione di indeterminazione di Heisenberg rende incerta tanto la posizione quanto l'impulso dell'elettrone non rende però casuale o caotico il suo comportamento. Se è vero che non possiamo chiederci quale sia la sua traiettoria attorno al nucleo (non ha nemmeno senso chiedercelo), la soluzione dell'equazione di Schrödinger per gli atomi idrogenoidi, ovvero la funzione d'onda dei loro elettroni, impone alcuni vincoli essenziali, che nascono da una matematica per molti versi simile a quella delle onde meccaniche (non per niente la ψ si chiama funzione d'onda e la Meccanica Quantistica, per lo meno nella sua formulazione di Schrödinger, si chiama anche Meccanica *Ondulatoria*). Facciamo quindi una breve divagazione. Pensa ad un violino, o ad una chitarra; per semplicità immaginiamo che abbia una corda sola. Questa è vincolata (e mantenuta tesa) tra due punti: il capotasto e la cordiera; guarda caso è anch'essa una specie di sistema "confinato" tra questi due estremi.



Come ben sai, per produrre una nota si usa un dito di una mano per pizzicare la corda, ed eventualmente un dito dell'altra mano per modificare uno dei due punti d'ancoraggio, portandolo dal capotasto ad un altro tasto, così da accorciare la lunghezza della corda (ed aumentare la frequenza di vibrazione della stessa, e quindi della nota prodotta). Ma quando pizzichiamo la corda, essa come vibra? Tutto dipende da *dove* pizzichiamo la corda stessa. Infatti, possiamo indurre nella corda vibrazioni *stazionarie* che non sono arbitrarie, ma che hanno un vincolo ben preciso che lega la *lunghezza L* della corda e la *lunghezza d'onda λ* della vibrazione che induciamo. Infatti, solo vibrazioni meccaniche con lunghezza d'onda che possa essere contenuta in maniera intera o semi-intera nella lunghezza della corda saranno possibili. Un meccanismo analogo, anche se per onde longitudinali (quindi di compressione e rarefazione) anziché per onde trasversali come in questo caso, è quello che fa produrre note alle canne dell'organo, al flauto, al sassofono; nella canna dell'organo l'altezza della nota (la frequenza dell'onda, ovvero la sua lunghezza d'onda che ne è inversamente proporzionale) viene cambiata soffiando aria in una canna di lunghezza differente; in un flauto o in un sassofono dei tasti aprono o chiudono dei buchi lungo il "tubo" di cui è fatto lo strumento, di fatto accorciandolo o allungandolo. In ogni caso, tanto negli strumenti a corda quanto in quelli a fiato o ad aria (ma anche in quelli meccanici come i tamburi o i timpani, e nei piatti, nello xilofono, nelle campane ecc.) c'è questo legame forte, indissolubile tra una qualche grandezza geometrica (ad esempio la lunghezza della corda) e i *modi* con cui l'onda meccanica può vibrare; tale legame imporrà dei vincoli molto rigidi tra lunghezza d'onda dell'onda meccanica e lunghezza della corda o della canna o diametro del tamburo o dei piatti ecc.



Che cosa c'entra tutto questo con gli atomi? Sorprendentemente (ma fino ad un certo punto, visto che le soluzioni dell'equazione di Schrödinger sono anche loro, a modo loro, delle onde), la matematica che serve per risolvere l'equazione di Schrödinger è molto simile a quella che serve per risolvere ad esempio l'equazione della vibrazione di una corda di una chitarra. Pertanto, trasposti con un significato diverso, troveremo anche nel caso degli atomi idrogenoidi (e dei sistemi quantistici confinati in genere) gli stessi vincoli tra dimensioni geometriche e lunghezze d'onda. Tali vincoli, essendo la *psi* un'onda di probabilità e non un'onda meccanica, avranno degli effetti un po' strani e assolutamente non intuitivi; l'unico modo per riappacificarsi con essi è farsi tutti i conti, e constatare l'inevitabilità di quello che sta per succedere (e che sarà pienamente e perfettamente confermato dai risultati sperimentali). Elencarli qui, questi vincoli, e lo stiamo per fare, potrebbe darti un senso di insoddisfazione, un non capire in profondità il *perché* di queste cose. Non so darti alcun consiglio, ora, se non quello di accettarli per quello che sono, come un risultato di un procedimento matematico che è giustificato in virtù della sua ottima verifica sperimentale.

Ecco quali sono i vincoli che un problema centrale e confinato pone in Meccanica Quantistica; li analizziamo nel caso specifico di un atomo idrogenoide:

- *quantizzazione dell'energia*: questo vincolo, che in realtà compete a tutti i sistemi confinati e non solo a quelli che sono pure di tipo centrale, esprime l'impossibilità, per il sistema fisico, di assumere valori di energia variabili con continuità. Nel caso classico, un pianeta in orbita attorno alla sua stella può, in linea di principio, orbitare (immaginiamo che la traiettoria sia circolare, per semplicità) a qualunque distanza dalla stella stessa; non c'è nessuna legge fisica che imponga distanze specifiche tra pianeta e stella. In un sistema planetario, la distanza a cui orbita il pianeta è determinata in modo univoco dalla sua energia meccanica; poiché la distanza può essere arbitraria, tale sarà anche la sua energia. È vero che *un ben preciso pianeta ha una ben precisa energia* e quindi orbita *ad una ben precisa distanza* dalla stella; ma è anche vero che posso immaginare miliardi di sistemi planetari diversi in cui miliardi di pianeti diversi orbitano ognuno a distanze diverse dalla propria stella, senza entrare in conflitto con nessuna legge della Fisica. Nel caso quantistico non è così: un elettrone di un atomo non potrà assumere un qualunque valore per la sua energia, ma sarà costretto (per via di quel delicato gioco imposto dal principio di indeterminazione di Heisenberg, come dicevamo) ad *occupare orbitali* di energia ben definita. L'elettrone, a differenza di un pianeta, non ha una traiettoria, quindi non "orbita" attorno al nucleo; di esso non conosciamo né la posizione né l'impulso, per via del principio di indeterminazione di Heisenberg, ma di esso sappiamo (per via del fatto che il sistema è confinato) che la sua funzione d'onda (il cui modulo quadro è un'ampiezza di probabilità di posizione) sarà diversa da zero in regioni di spazio ben precise che sono compatibili con valori di energia ben definiti; definiamo *orbitali* queste regioni di spazio. Ogni atomo ha infiniti orbitali, anche se solo alcuni, quelli di energia più bassa, sono occupati da elettroni (come sempre, i sistemi fisici tendono a porsi nello stato di minima energia). Se

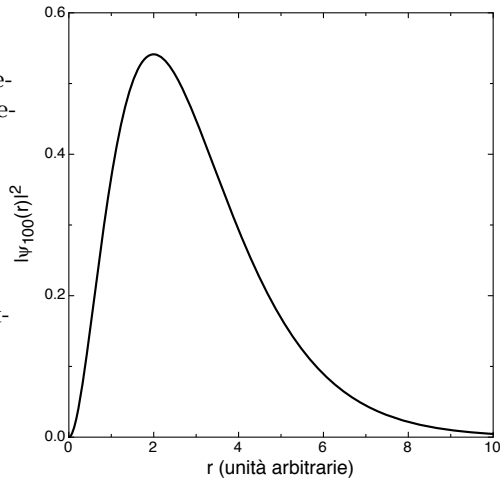
dalla Terra io posso lanciare una sonda spaziale che viaggia con continuità fino a Saturno, e poi si mette in orbita attorno ad esso, perché nessun valore di energia è proibito in un sistema gravitazionale macroscopico, in un atomo io non potrei fare altrettanto: un elettrone che si trova in un certo orbitale (con un *livello* ben definito di energia) non potrà passare con continuità ad infiniti orbitali diversi; dovrà invece *saltare* da un orbitale all'altro, acquistando o cedendo energia in *quanti* discreti, in qualche maniera multipli, indovina un po', della solita costante di Planck! Torneremo tra un po' su questo aspetto. Ancora una nota è d'obbligo sulla quantizzazione dell'energia: alcune descrizioni un po' ingenui (che hanno l'illustre precedente di essere state proposte in origine da Bohr, prima che la Meccanica Quantistica fosse compiutamente sviluppata e compresa) sottolineano come ad essere quantizzato sia il *raggio dell'orbita dell'elettrone*. Questo non è esatto, per molti motivi che ormai conosci: innanzitutto l'elettrone è una particella quantistica, e quindi non ha una traiettoria (e un'orbita è una traiettoria); poi non è vero che l'elettrone si trova ad una distanza ben precisa (e quantizzata) rispetto al nucleo: se così fosse, la funzione d'onda dell'elettrone sarebbe diversa da zero solo a quella distanza rispetto al nucleo, e questo costituirebbe una violazione del principio di indeterminazione di Heisenberg: infatti l'indeterminazione con cui conosceremmo la posizione dell'elettrone sarebbe molto piccola (potendo esso stare a distanza fissa dal nucleo, esso sarebbe al più sulla superficie di una sfera centrata nel nucleo), rendendo necessario aumentare l'indeterminazione sull'impulso, cosa che non potrebbe essere fatta senza ionizzare l'atomo e privarlo del suo elettrone. Al contrario, l'elettrone di un atomo occupa un orbitale nel quale è *delocalizzato*, ovvero la sua funzione d'onda è diversa da zero al suo interno (in realtà si definisce orbitale la regione di spazio nella quale la funzione d'onda garantisce una probabilità usualmente del 95% di trovare l'elettrone, ma stiamo divagando), ma non ha una distanza fissa dal nucleo né ha una traiettoria; orbitali diversi, che competono ad energie diverse, possono essere spazialmente separati (elettroni di un orbitale non si "incontrano" mai con elettroni di un altro orbitale, se sono sufficientemente separati in energia), e in questo senso si può parlare di una "distanza media" dell'elettrone dal nucleo; incredibilmente, questa distanza media è pari al raggio che avrebbe la traiettoria dell'elettrone (se esso fosse una particella classica) se l'orbita fosse circolare e se soddisfacesse ad una empirica (e non fondata) regola di quantizzazione (proposta da Bohr prima della nascita della Meccanica Quantistica) che imporrebbe la lunghezza dell'orbita circolare come un multiplo della lunghezza d'onda dell'elettrone ($\lambda = h / p$, dove h è la costante di Planck e p è l'impulso): una sorta di "riedizione" delle onde stazionarie di una corda, che però è chiusa su sé stessa come un anello!

- *quantizzazione del momento angolare*: anche in questo caso il raffronto con un sistema planetario è quanto mai opportuno. Se la distanza (media) a cui orbita un pianeta attorno alla sua stella è dettata dalla sua energia, la *forma* della sua traiettoria (ovvero l'eccentricità dell'ellisse che percorre) è data dal suo *momento angolare*. In un sistema quantistico come un atomo con i suoi elettroni non possiamo parlare di traiettoria e di orbite, ma ogni orbitale ha in effetti una sua forma; essa è in un certo qual modo determinata dal *momento angolare* dell'elettrone; anche questo momento angolare non può assumere valori qualunque, come avverrebbe per una particella classica, ma assume solo valori quantizzati, in ragione guarda caso di multipli interi della costante di Planck, e con un vincolo molto interessante che lo lega all'energia (anch'essa quantizzata) dell'elettrone, che vedremo tra poco.
- *quantizzazione della terza componente del momento angolare*: questo termine così complicato indica in realtà una cosa molto semplice: se immaginiamo una palla (governata dalle leggi della Fisica Classica), dire che essa ha un momento angolare vuol dire affermare ad esempio che sta ruotando attorno ad un proprio asse. Nulla diciamo su quale sia l'asse (assumiamo che passi per il centro), tra gli infiniti di cui è dotato un oggetto sferico, attorno a cui sta ruotando la palla. Scegliere o fissare l'asse significa, matematicamente, fissare la *terza componente del momento angolare*. Orbene, nel caso di un sistema quantistico confinato centrale, come un atomo coi suoi elettroni, non solo l'energia degli elettroni è quantizzata, non solo il loro momento angolare è quantizzato, ma anche la sua terza componente lo è. È come se una palla non potesse ruotare attorno a tutti gli assi che passano per il suo centro, ma solo attorno ad alcuni. Anche in questo caso, la costante di Planck, nella quantizzazione, gioca un ruolo fondamentale.

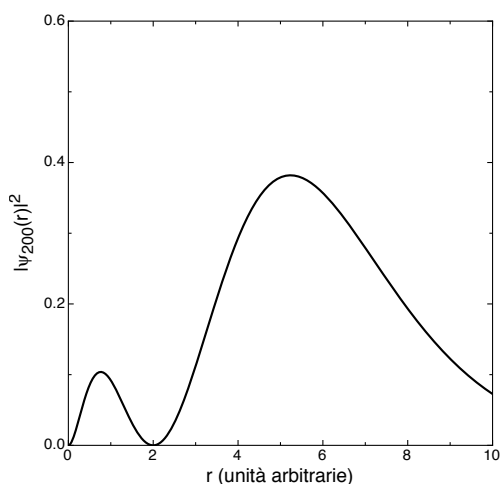
Poiché le cose si stanno facendo forse un po' troppo astratte e c'è il rischio di perdersi, cerchiamo di capire che cosa succede un po' più graficamente. Partiamo dall'energia. Essa è quantizzata, ovvero un elettrone occuperà un orbitale la cui energia è in qualche modo legata alla costante di Planck; questo vuol dire che nella formula che esprime l'energia dell'elettrone, e che si calcola a partire dall'equazione di Schrödinger e dalle sue soluzioni, ci sarà, oltre a parametri intuitivi come la massa dell'elettrone e la carica elettrica dell'elettrone e del nucleo, anche la costante di Planck; la *condizione di quantizzazione* è espressa dal fatto che l'energia dell'orbitale dipende anche da un *numero quantico* n che compare nella formula; esso è un numero rigorosamente *intero* e *positivo*, ovvero $n = 1, 2, 3, \dots$. Quindi: l'elettrone occupa un orbitale la cui energia è determinata da un certo numero di parametri fisici (massa, carica elettrica, costante di Planck) e dal *numero quantico principale* n , intero e positivo. Per ogni valore di n , l'orbitale

può avere solo un numero ben preciso di valori possibili per il suo momento angolare; esso quindi sarà dato da una formula nella quale comparirà un altro numero quantico, detto *azimutale*, ed identificato dalla lettera l , che può assumere qualsiasi valore *intero* compreso tra 0 ed $n-1$. Infine, per ogni valore di l compatibile col valore di n dell'orbitale, un terzo numero quantico, detto *magnetico* o *terza componente del momento angolare*, ed identificato dalla lettera m , assumerà solo i valori *interi* compresi tra $-l$ e $+l$. Tutto questo come conseguenza delle tre condizioni di quantizzazione. Cerchiamo di vederle un po' meglio.

Si può calcolare che l'orbitale con energia più bassa, quello che sarà occupato dall'unico elettrone di un atomo di Idrogeno, o dal primo elettrone che assegnamo ad un atomo idrogenoide, avrà numero quantico principale $n = 1$. Il numero quantico azimutale non potrà allora che valere 0 pure lui. Per forza di cose, pure il numero quantico magnetico sarà zero. Convenzionalmente, si indica la funzione d'onda dell'elettrone con $\psi_{nlm} = \psi_{100}$. Nella figura qui di fianco puoi vedere il grafico del modulo quadro di questa funzione d'onda in funzione di r , ovvero della distanza dell'elettrone dal nucleo. Come vedi:

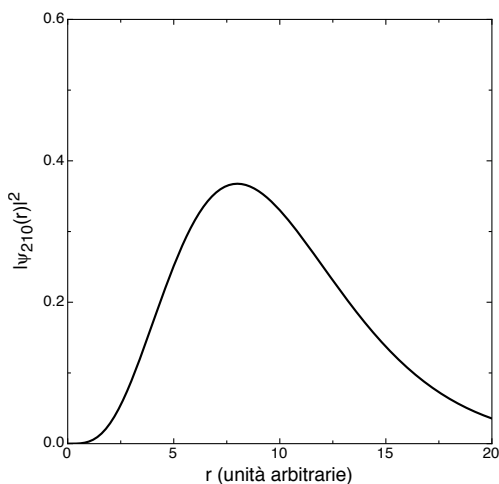


- il modulo quadro della funzione d'onda è diverso da zero per un intervallo di valori di r , indicando che l'elettrone non resta a distanza fissa dal nucleo;
- la probabilità (proporzionale al modulo quadro della funzione d'onda) di trovare l'elettrone ad $r = 0$ (ovvero sul nucleo) è zero;
- la probabilità di trovare l'elettrone molto lontano dal nucleo diventa rapidamente zero (la funzione d'onda si annulla, a rigore, solo all'infinito, ma è chiaro che essendo il suo modulo quadro estremamente piccolo diventa estremamente improbabile che l'elettrone appartenente a questo orbitale si allontani più di tanto dal nucleo);
- dal momento che la funzione d'onda rappresentata è in funzione della distanza dal nucleo, essa godrà di simmetria sferica: la vera forma dell'orbitale sarà pertanto una "sfera" al cui centro l'elettrone ha probabilità nulla di trovarsi, in cui la probabilità di trovarlo aumenta allontanandosi dal centro fino ad un valore più probabile (la posizione del massimo della curva in figura, che incidentalmente coincide col raggio della traiettoria circolare dell'elettrone ipotizzata da Bohr in quel suo modello primitivo di quantizzazione dei raggi delle traiettorie, prima che venisse formulata la Meccanica Quantistica); poi la probabilità di trovare l'elettrone scende fino a diventare trascurabile; la simmetria sferica di questo orbitale è dovuta al suo numero quantico azimutale l che vale zero.



Vediamo un altro esempio: il livello energetico, o orbitale, immediatamente successivo è quello con n pari a 2. In questo caso, il numero quantico l potrà valore 0 oppure 1. Nel primo caso m varrà necessariamente 0, nel secondo potrà valere -1 , 0 oppure $+1$. Andiamo con ordine. Caso di ψ_{200} . Il grafico è riportato qui di fianco. Osserva come un elettrone che occupi l'orbitale con $n = 2$ si trova in media ad una distanza maggiore dal nucleo rispetto ad uno con $n = 1$ (il modulo quadro della funzione d'onda si annulla più lentamente con la distanza, le scale orizzontali dei due grafici sono le stesse). Ancora vi è simmetria sferica (la funzione d'onda dipende solo da r), perché $l = 0$, ma l'andamento funzionale è più complicato; l'elettrone potrà trovarsi talvolta abbastanza vicino al nucleo, più frequentemente si troverà abbastanza lontano da esso, non si troverà *mai* a quella che nel caso di ψ_{100} era la distanza più probabile (qui il modulo quadro di ψ_{200} vale zero).

Più complicato è il caso della funzione d'onda ψ_{210} . Se qui la sua componente radiale ha ancora un aspetto relativamente semplice (come si può vedere nella figura della pagina seguente), anche se le distanze dal centro (ovvero dal nucleo) sono molto aumentate (ho dovuto raddoppiare la scala orizzontale),



in questa funzione d'onda il fatto che il numero quantico l sia diverso da zero rompe la simmetria sferica vista fino ad ora; la funzione d'onda ha un'ulteriore componente (qui non visualizzata) che dipende anche da θ e da φ . Questo priva l'orbitale della sua simmetria sferica, dandogli una simmetria cilindrica (lungo un asse anziché rispetto ad un punto); l'asse in questione è determinato dal terzo numero quantico m , che come abbiamo visto può assumere in questo caso tre valori diversi.

È difficile dare rappresentazioni grafiche tridimensionali degli orbitali di un atomo idrogenoide. La cosa migliore, a mio avviso, visto che anche tu hai un Mac con MacOS X, è scaricare uno splendido programmino, Atom in a Box (<http://daugerresearch.com/orbitals/index.shtml>), che ti permette di impostare i tre numeri quantici n , l ed m e ti mostra in tre dimensioni l'orbitale corrispondente.

Cerchiamo allora di capire come si "costruisce" un atomo a partire da queste indicazioni che abbiamo ricevuto sullo studio degli atomi idrogenoidi.

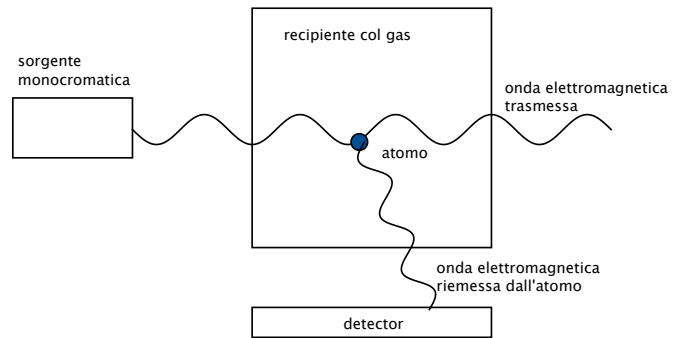
- Prendiamo un determinato elemento chimico della Tavola Periodica, il cui nucleo abbia un certo numero di protoni; l'atomo neutro dovrà allora avere un pari numero di elettroni;
- iniziamo ad "inserire" il primo elettrone al livello energetico più basso disponibile (in Natura i sistemi tendono sempre a minimizzare, spontaneamente, l'energia), ovvero a quello con funzione d'onda ψ_{100} ;
- "inseriamo" il secondo elettrone, anch'esso al livello energetico più basso disponibile, tenendo presente un principio, noto come *principio di esclusione di Pauli* (che oggi non giustificheremo, ma che accetteremo come un assioma, e che discuteremo in una prossima epistola), che afferma che *due elettroni di un atomo non possono avere i loro numeri quantici perfettamente identici*. Quindi il secondo elettrone non potrà avere anch'esso funzione d'onda ψ_{100} . In realtà i numeri quantici non sono 3 come visto fino ad ora, ma 4 (c'è anche lo *spin* dell'elettrone di mezzo, ma ne parleremo meglio un'altra volta), ma se ignoriamo la presenza dello *spin* l'elettrone dovrà occupare un orbitale diverso, con energia superiore. Il primo disponibile è quello con funzione d'onda ψ_{200} ;
- procediamo col terzo elettrone, andando a cambiare i suoi numeri quantici in modo da posizionarlo nell'orbitale libero ad energia più bassa;
- continuiamo per tutti gli elettroni, fino ad esaurimento. L'ordine con cui si succedono i vari orbitali, ovvero la successione con cui si propongono, energeticamente ordinati, i vari numeri quantici non è affatto banale, e richiede calcoli accurati (anche perché ogni volta che si aggiunge un elettrone ad un atomo bisognerebbe, a rigore, riscrivere e risolvere nuovamente l'equazione di Schrödinger del sistema per tenere in conto degli elettroni già inseriti, e quindi ricalcolare tutte le funzioni d'onda; questo non è matematicamente fattibile, e si usano particolari tecniche di approssimazione per rendere gestibili i conti).

Il risultato finale sarà un atomo i cui elettroni popolano orbitali via via più energetici, ogni elettrone avrà un insieme unico di numeri quantici diversi da quelli di tutti gli altri (ripeto: di mezzo c'è ancora il discorso dello *spin* dell'elettrone, che tratteremo a parte in futuro), ogni elettrone non avrà una traiettoria definita o una posizione definita (per via del principio di indeterminazione di Heisenberg), ma avrà un'energia ben definita e quantizzata, un momento angolare ben definito e quantizzato e una terza componente del momento angolare ben definita e quantizzata.

Tutto questo complesso meccanismo trova brillanti conferme sperimentali (anzi: *deriva* da brillanti osservazioni sperimentali che hanno iniziato ad accumularsi nella seconda metà del XIX secolo) nei cosiddetti *spettri* atomici.

Immaginiamo un recipiente trasparente con del gas fatto da atomi tutti della stessa specie (la cosa più semplice è un gas nobile, visto che non forma legami chimici, ma anche un gas molto rarefatto di qualunque altra sostanza va bene; per semplicità assumiamo che ci sia una sola specie atomica nel gas, così da non complicarci troppo la vita). "Illuminiamo" il gas con un'onda elettromagnetica di frequenza ben

definita. In linea di massima non succede nulla di significativo: un detector posto fuori dalla linea di propagazione dell'onda elettromagnetica non rivelerà nulla. Tuttavia, immaginiamo che la sorgente dell'onda elettromagnetica sia "sintonizzabile", ovvero permetta di scegliere la frequenza dell'onda generata. In corrispondenza di alcuni, ben definiti valori di frequenza dell'onda elettromagnetica, un fenomeno particolare si manifesta: gli atomi del gas assorbono una parte dell'onda elettromagnetica inviata e poco dopo la riemettono, in maniera isotropa (per cui anche in direzioni diverse da quella da cui proveniva l'onda originale); il detector posto ai lati del recipiente rivelerà allora un segnale luminoso là dove non dovrebbe esserci. L'insieme delle frequenze dell'onda elettromagnetica sorgente che danno luogo a questo fenomeno prende il nome di *spettro di frequenze dell'atomo*, o anche di *righe spettrali*. A che cosa è dovuto questo effetto?



Abbiamo detto che gli elettroni di un atomo occupano orbitali con energia ben definita. Se siamo in grado di fornire energia ad un elettrone, possiamo "spostarlo" da un orbitale ad un altro (così come possiamo spostare una sonda dalla Terra a Saturno fornendole sufficiente spinta). Ma non potendo questo "spostamento" avvenire con continuità (come succede per la sonda), dobbiamo fornire all'elettrone l'*esatta quantità di energia necessaria* per farlo *transire* dal livello energetico in cui si trova ad un *altro* livello energetico superiore, caratterizzato da un'altra terna di numeri quantici n , l ed m (non tutte le terne sono possibili, bisogna applicare il principio di conservazione del momento angolare ad esempio, e le regole da applicare prendono complessivamente il nome di *regole di selezione*), purché *sia libero* (non vi siano già altri elettroni). La relazione che lega la differenza di energia E che c'è tra il livello energetico di partenza e quello in cui l'elettrone andrà a posizionarsi e la frequenza ν dell'onda elettromagnetica è $E = h\nu$, e guarda caso c'è sempre di mezzo la costante di Planck! Quindi, se scegliamo un valore di frequenza dell'onda elettromagnetica che è in grado di dare all'elettrone esattamente l'energia E necessaria per farlo transire dal livello energetico in cui si trova ad un altro livello energetico *libero*, l'onda elettromagnetica verrà assorbita dall'atomo, l'elettrone transirà ad un livello energetico più alto rispetto a quello in cui si troverebbe spontaneamente e l'atomo si porterà in quello che si chiama uno *stato eccitato*. Poiché in queste condizioni l'energia totale dell'atomo è più alta di quella che assumerebbe spontaneamente, *prima o poi* l'elettrone eccitato in precedenza ritornerà al livello energetico di partenza, *diseccitandosi*, ed emettendo l'energia precedentemente assorbita, nuovamente sotto forma di onda elettromagnetica di energia $E = h\nu$. Questa volta però la emetterà in una direzione sostanzialmente a caso, per cui il detector posto al di fuori della direzione lungo la quale si propaga l'onda elettromagnetica generata dalla sorgente potrà rivelare un segnale. Misurare con precisione la frequenza delle onde elettromagnetiche emesse dagli atomi consente di misurare con precisione le differenze di energia tra i vari livelli energetici degli elettroni dell'atomo, e quindi di validare sperimentalmente i calcoli derivanti dall'aver risolto l'equazione di Schrödinger per l'atomo.

Interessante è il caso in cui l'onda elettromagnetica abbia frequenza così alta da consentire di ionizzare l'atomo, ovvero di privarlo di un suo elettrone. Esso, sfuggendo al confinamento imposto dal potenziale elettrostatico generato dal nucleo, si ritrova *libero*, e pertanto non più soggetto alle condizioni che impongono una quantizzazione della sua energia, che potrà assumere valori continui; in altre parole, un'onda elettromagnetica incidente sufficientemente energetica da permettere di ionizzare l'atomo sarà in grado di privarlo del suo elettrone, qualunque sia la frequenza dell'onda stessa, purché al di sopra del valore di soglia (*energia di ionizzazione*). È l'analogo quantistico della pallina nella bacinella, a cui diamo una spinta sufficiente per oltrepassare il bordo della bacinella stessa e liberarsi dalla *buca di potenziale* che la confinava.

In tutto questo meccanismo gioca un ruolo fondamentale, tanto per cambiare, il principio di indeterminazione di Heisenberg. Fino ad ora l'abbiamo visto nella sua forma che lega l'indeterminazione con cui possiamo conoscere ad esempio posizione e impulso di una particella (ad esempio un elettrone di un atomo). Qui lo vedremo in una forma diversa. Quando l'onda elettromagnetica di frequenza opportuna viene assorbita dall'atomo ed un elettrone si porta in uno stato eccitato, abbiamo detto che *prima o poi* esso si diseccita o *decade* nuovamente nel suo stato di partenza. Quando? *Prima o poi* è una risposta soddisfacente? Il problema è che anche in questo caso non sappiamo *quando* l'elettrone decadrà, possiamo solo dire *quale probabilità ha di decadere in un certo intervallo di tempo*. Quanto più è instabile il livello energetico in cui si trova l'elettrone, tanto più rapidamente esso tenderà a decadere (elevata probabilità che il decadimento avvenga in un tempo breve). Il principio di indeterminazione di Heisenberg si

può anche scrivere nella forma $\Delta E \Delta t \geq \hbar / 2$, dove Δt è l'indeterminazione sul tempo di decadimento dello stato eccitato nello stato fondamentale (questa forma con cui scriviamo il principio di indeterminazione di Heisenberg è anomala perché, come abbiamo visto in passato, il tempo non è un'osservabile in Meccanica Quantistica, ma un parametro; d'altro canto, il "problema del tempo" in Fisica è spinoso e delicato, e di esso, se vorrai, parleremo in futuro). Se lo stato eccitato è instabile, e quindi decade in fretta, Δt sarà piccolo, e per rispettare il principio di indeterminazione di Heisenberg ΔE dovrà essere grande, ovvero sarà piuttosto incerta la determinazione della differenza di energia tra lo stato eccitato e lo stato fondamentale. In altre parole, quanto più è instabile uno stato eccitato, tanto meno definita è la sua energia, ovvero, essendo il gas costituito da tanti atomi, le onde elettromagnetiche emesse da essi durante il decadimento dell'elettrone dallo stato eccitato non saranno tutte alla stessa frequenza, ma le loro frequenze saranno disperse (attorno ad un valore medio) in modo da dare una dispersione o indeterminazione dell'energia ΔE . Analogamente, se uno stato eccitato è molto stabile e quindi ha *vita media* molto lunga, Δt sarà grande e di conseguenza la differenza di energia tra lo stato eccitato e quello fondamentale potrà essere conosciuta con un'indeterminazione ΔE molto piccola.

Questa forma del principio di indeterminazione di Heisenberg assume un ruolo fondamentale anche in un'altra circostanza, quella in cui si "prende in prestito" un po' di energia dal vuoto per creare delle particelle *virtuali*, ma questo è un argomento di cui ci occuperemo un'altra volta!

A presto,

Marco