

Parte seconda

Fisica atomica

Nel XIX secolo, prima ancora della nascita della fisica atomica, si sviluppò una nuova tecnica di analisi della luce: la **spettroscopia**, che consiste nello studio delle righe di assorbimento o di emissione della luce rifratta da un prisma.

Vennero così scoperte le principali righe di assorbimento dell'atmosfera solare (le **righe di Fraunhofer**) e nel 1885 Balmer osservò che le lunghezze d'onda dello spettro dell'idrogeno sono legate tra loro dalla relazione:

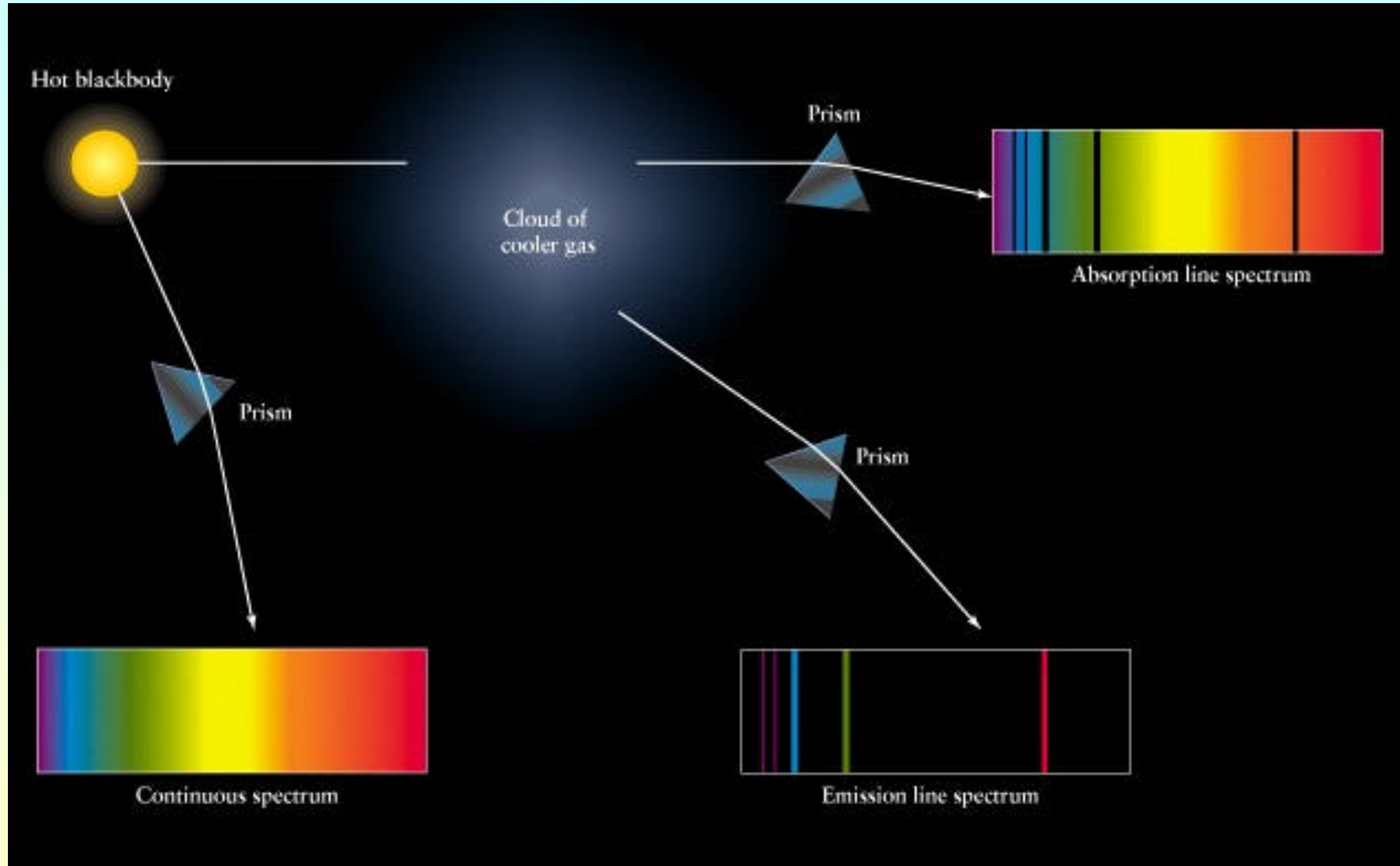
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ con } n = 3, 4, 5, \dots$$

dove R è la **costante di Rydberg**
($R^{-1} = 91,176 \text{ nm}$)

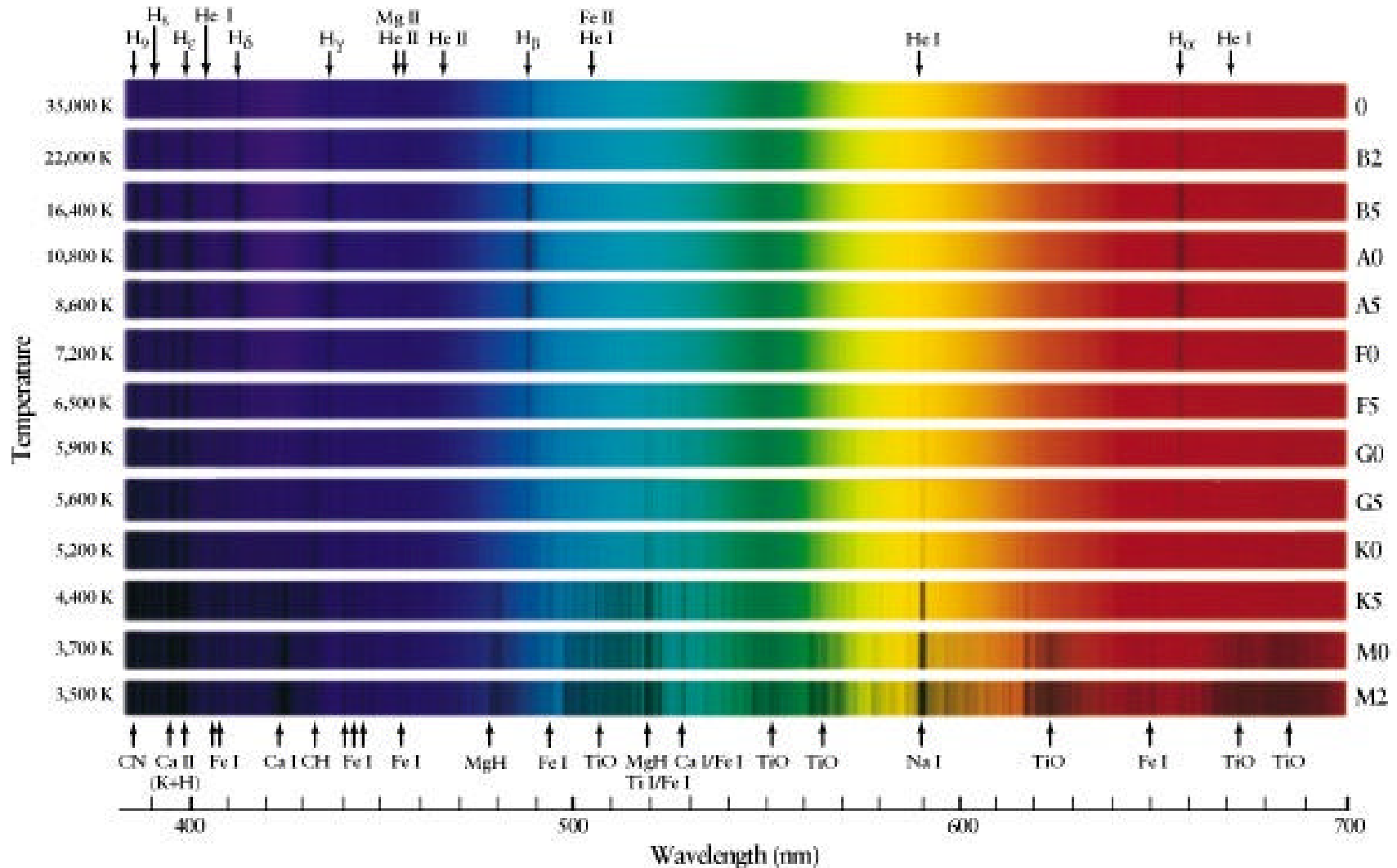
Solo 30 anni dopo Niels Bohr fornì la chiave per interpretare la formula di Balmer

Riga	n	λ_{calc} (nm)	λ_{oss} (nm)
H $_{\alpha}$	3	656.21	656.21
H $_{\beta}$	4	486.08	486.07
H $_{\gamma}$	5	434.00	434.01
H $_{\delta}$	6	410.13	410.12

Leggi di Kirchoff



Le stelle sono classificate in base al tipo spettrale



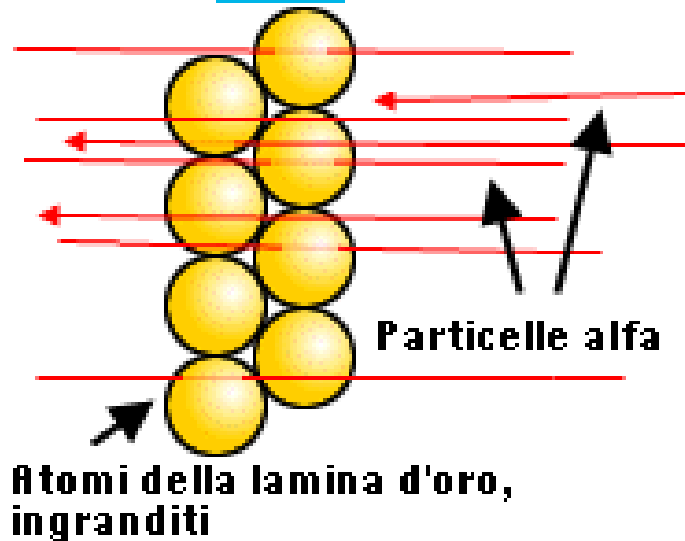
LA NASCITA DELLA FISICA ATOMICA

La **struttura dell'atomo** e la scoperta del **nucleo atomico** è stata ottenuta da **Rutherford** in un classico esperimento del 1911.

Il risultato

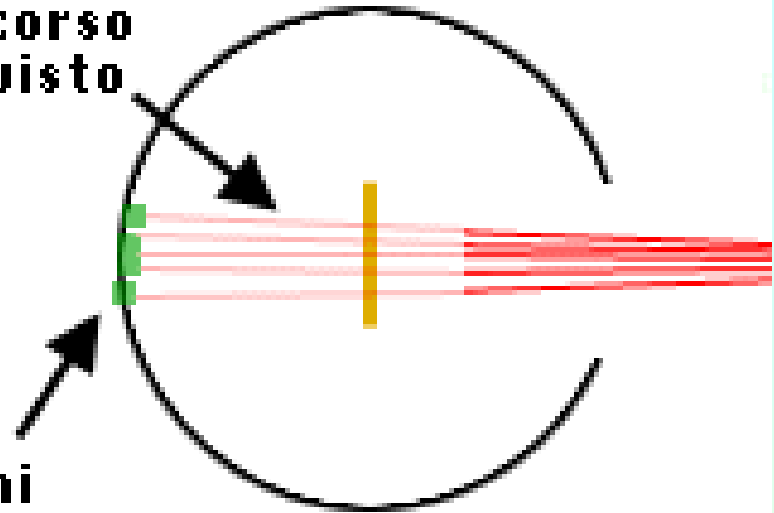


Dettaglio della lamina d'oro secondo il pecchio modello atomico

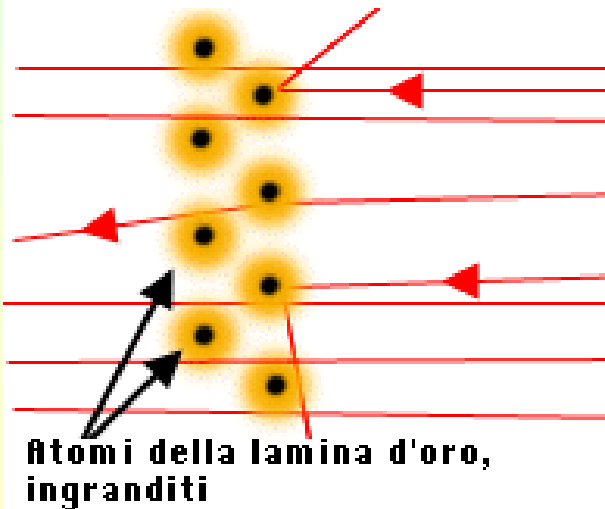


Il risultato atteso:

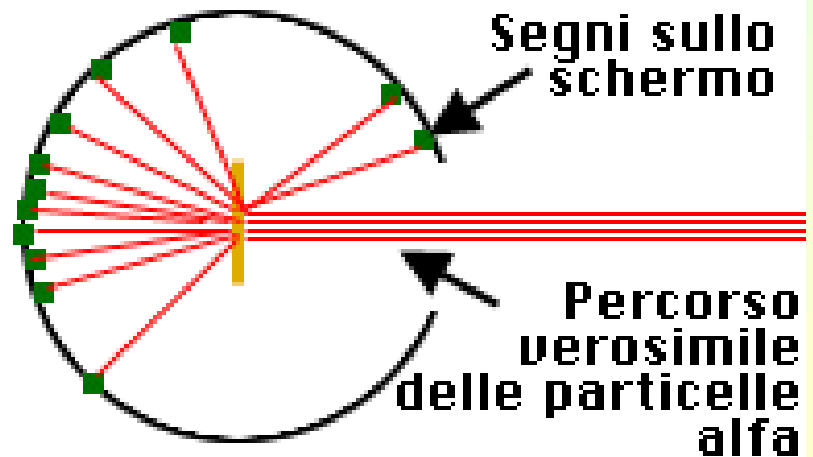
Percorso previsto



La teoria di un nucleo positivo spiega la deviazione delle alfa

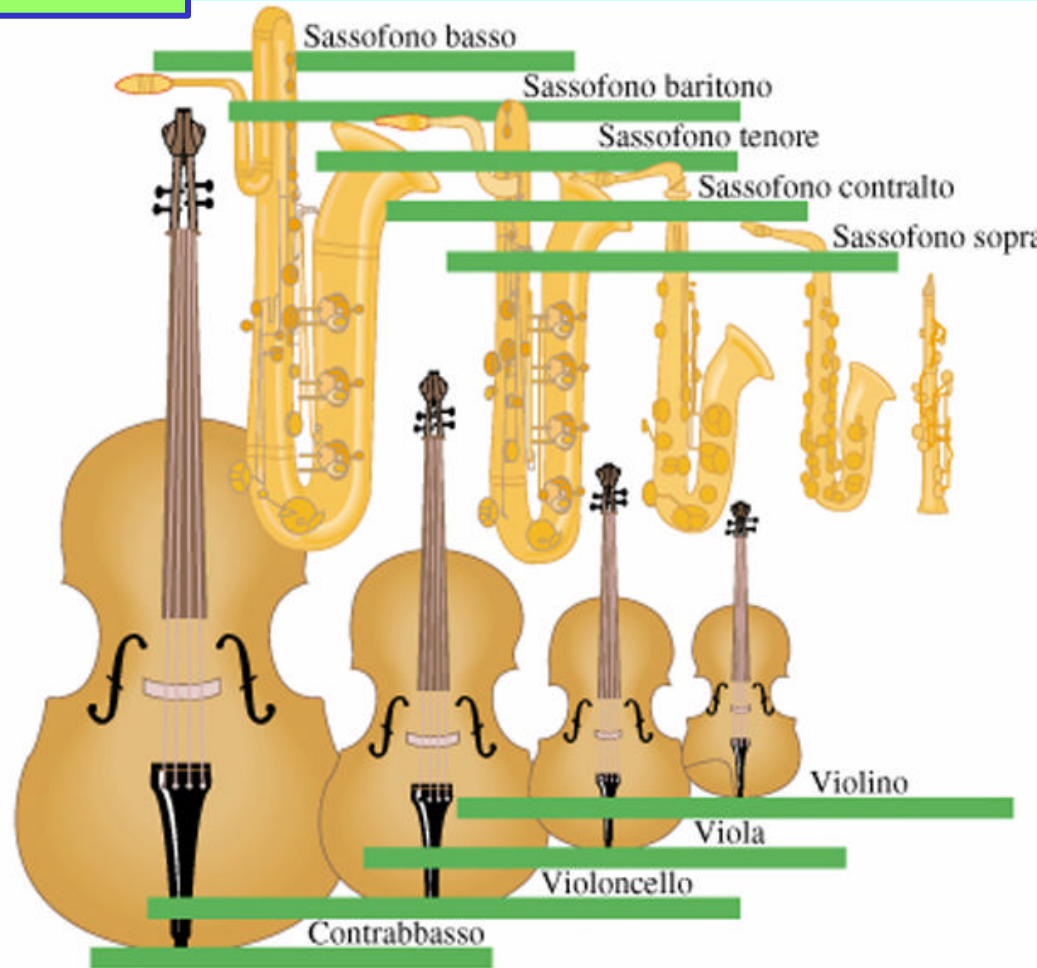
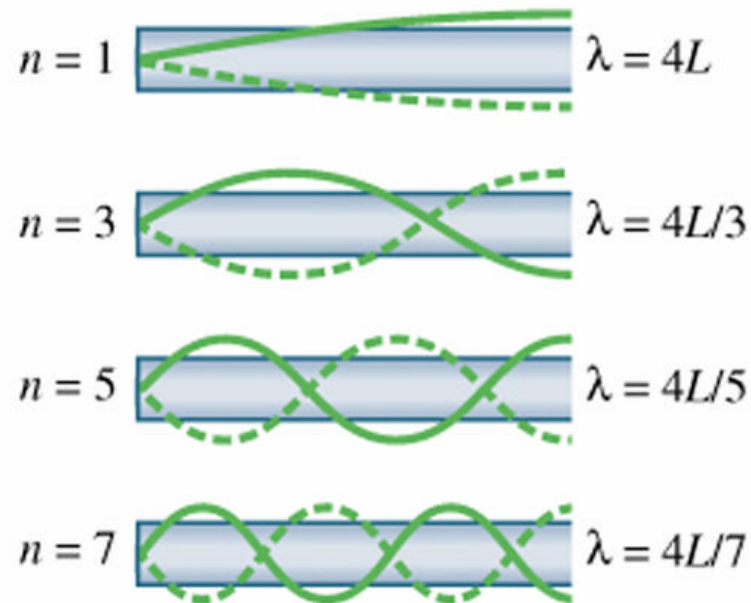


Interpretazione del risultato

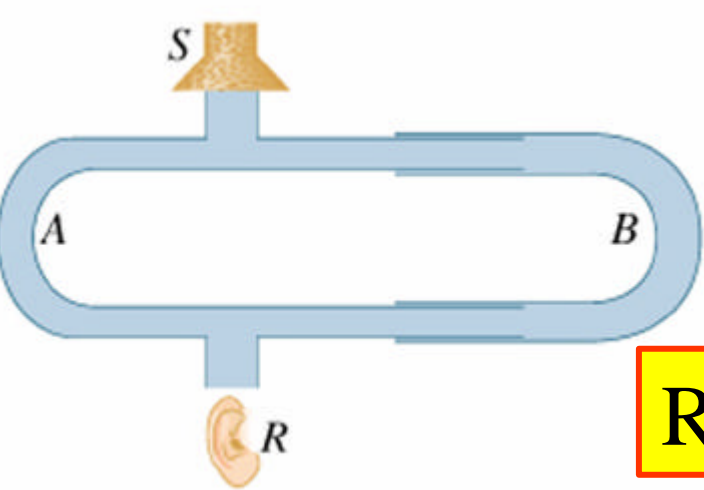


Onde di materia

Data la natura ondulatoria, le particelle debbono soddisfare alle leggi delle onde (come quelle delle corde vibranti).



$$L = n \frac{l}{4}$$



Per esempio, un elettrone libero, non avendo vincoli, può propagarsi con frequenza (energia) qualsiasi.

Ricordiamo che $E = hn$ e $l n = c$

Invece, un elettrone legato in un atomo non può occupare orbite qualsiasi, ma solo quelle che comportano un numero intero di lunghezze d'onda. Ne segue che le frequenze, e le corrispondenti energie, devono essere discrete, ossia solo alcuni livelli energetici sono permessi.

Principio di confinamento: le orbite degli elettroni negli atomi sono quantizzate (come onde in una corda vibrante) e comportano l'esistenza di stati discreti di energia.

La **ionizzazione**, l'**eccitazione** e gli spettri atomici (emissione o assorbimento) diventano fenomeni facilmente interpretabili con il modello atomico di Bohr. Anche per le transizioni tra i diversi livelli energetici **vale il principio di indeterminazione**. I **numeri quantici** (principale, orbitale, magnetico, di spin) e il **principio di esclusione** di Pauli, formulato nel 1925, stabiliscono il numero di elettroni in ogni orbita.

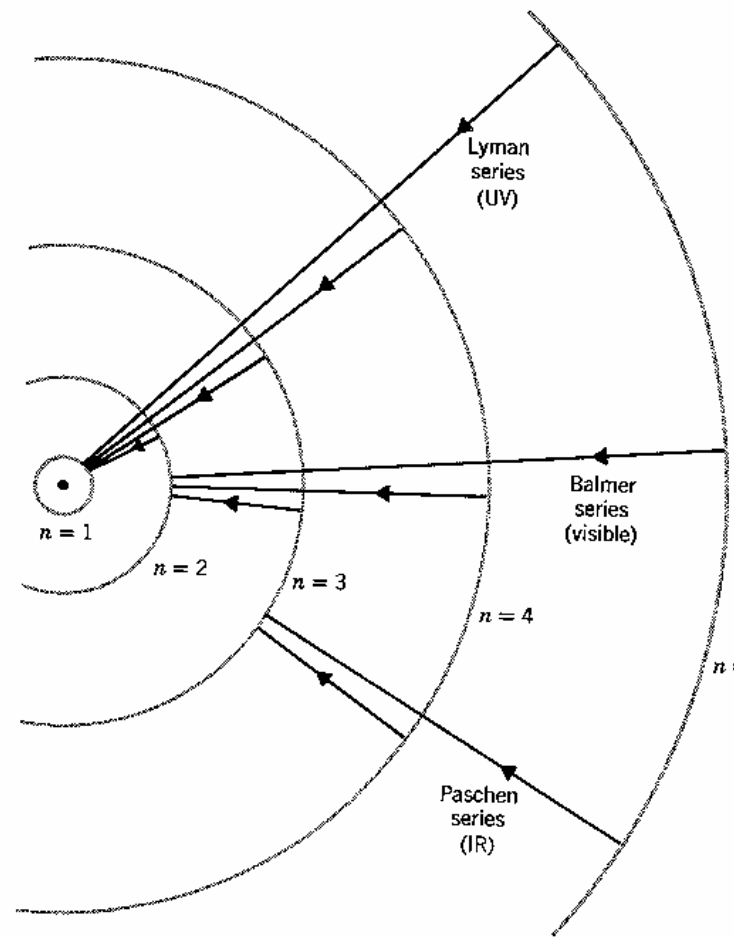
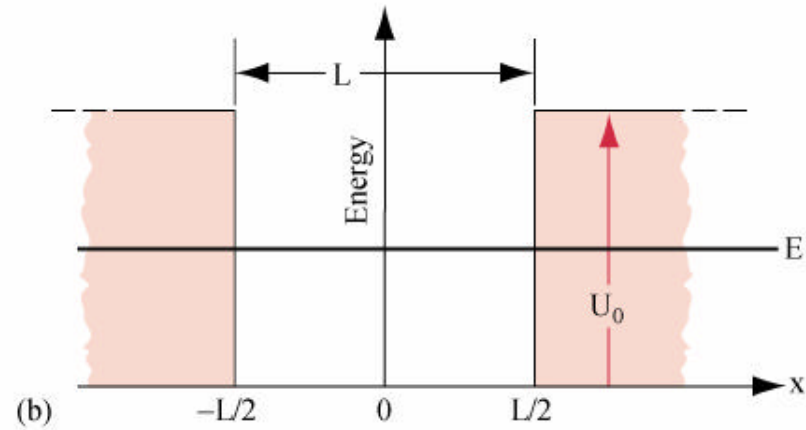
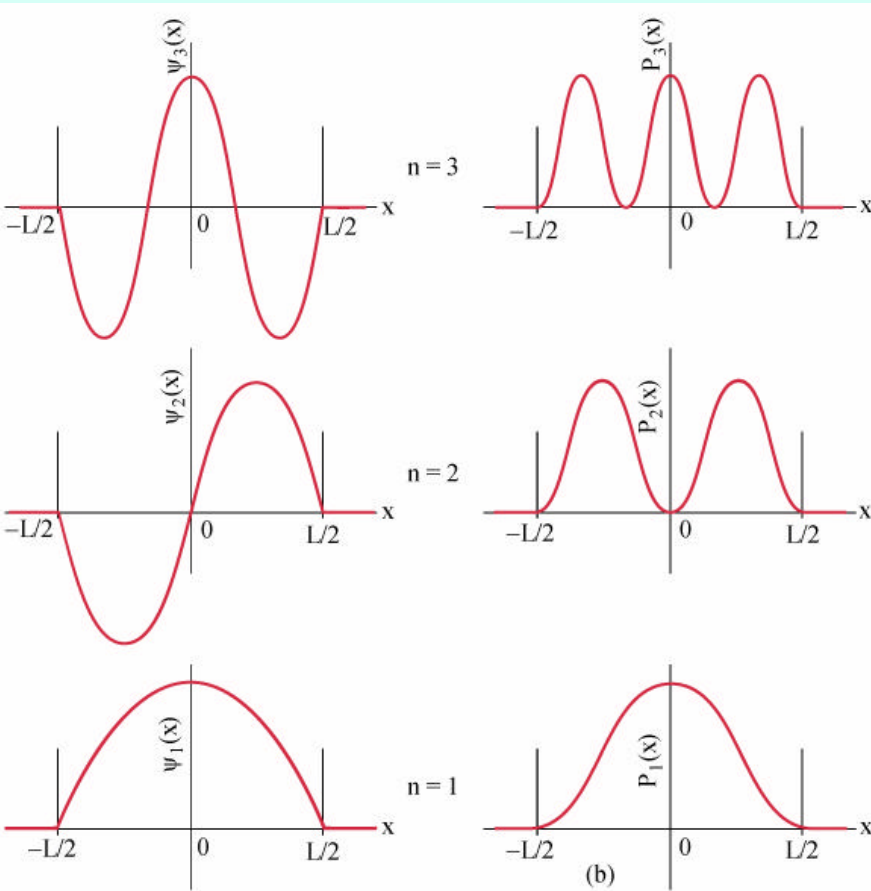
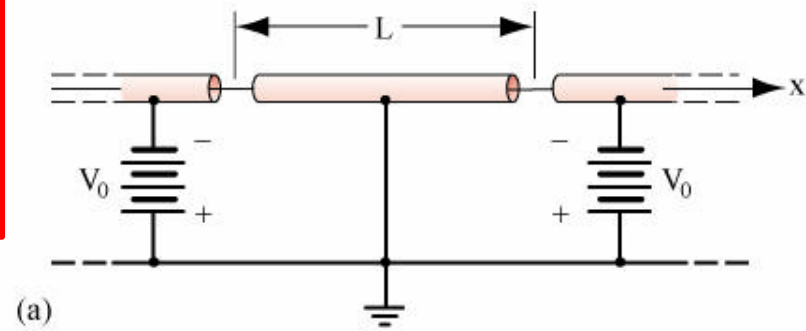


Fig. 15.7 Orbits in the Bohr model of the hydrogen atom. Portions of three of the spectral series are shown.

Schema di "trappola"
per elettroni. Si
deve avere:

$$L = n \frac{\lambda}{2}$$

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



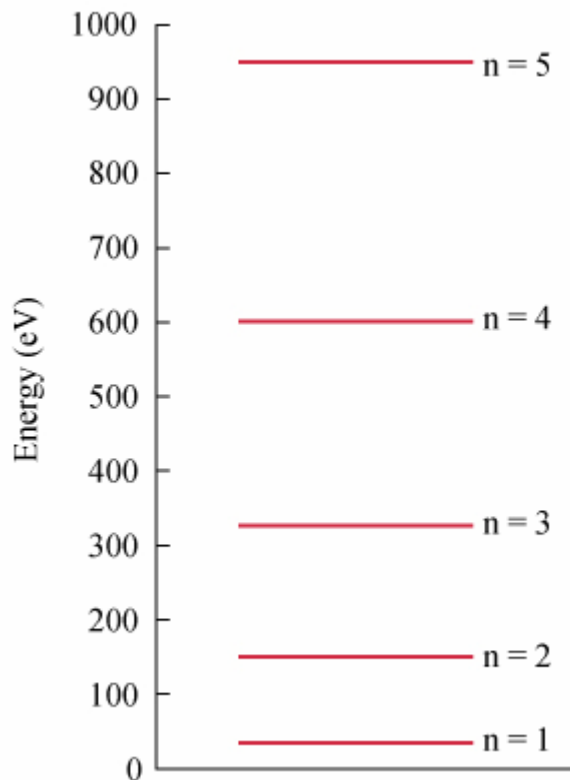
Lo spostamento trasversale della
corda nei vari punti lungo
l'asse x e` dato da:

$$y_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

Un elettrone entro una buca di potenziale possiede energia potenziale $U = -eV = 0$ (perche' $V = 0$) e quindi le sue energie totale E e cinetica K coincidono. Fuori della buca l'elettrone ha energia potenziale V .

Ricordando la relazione di De Broglie, per il principio di confinamento si ottiene:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$



$$E_n = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right) n^2$$

dove $n = 1, 2, 3, \dots$ e' detto numero quantico principale.

Per gli atomi esistono dunque lo stato fondamentale e i livelli eccitati. Il passaggio da un livello all'altro avviene con emissione o assorbimento di energia:

$$\Delta E = |E_2 - E_1| = h\nu$$

Onde di de Broglie nell'atomo di idrogeno

dalla relazione di de Broglie
$$l_n = \frac{h}{p_n} = \frac{h}{m_e v_n}$$

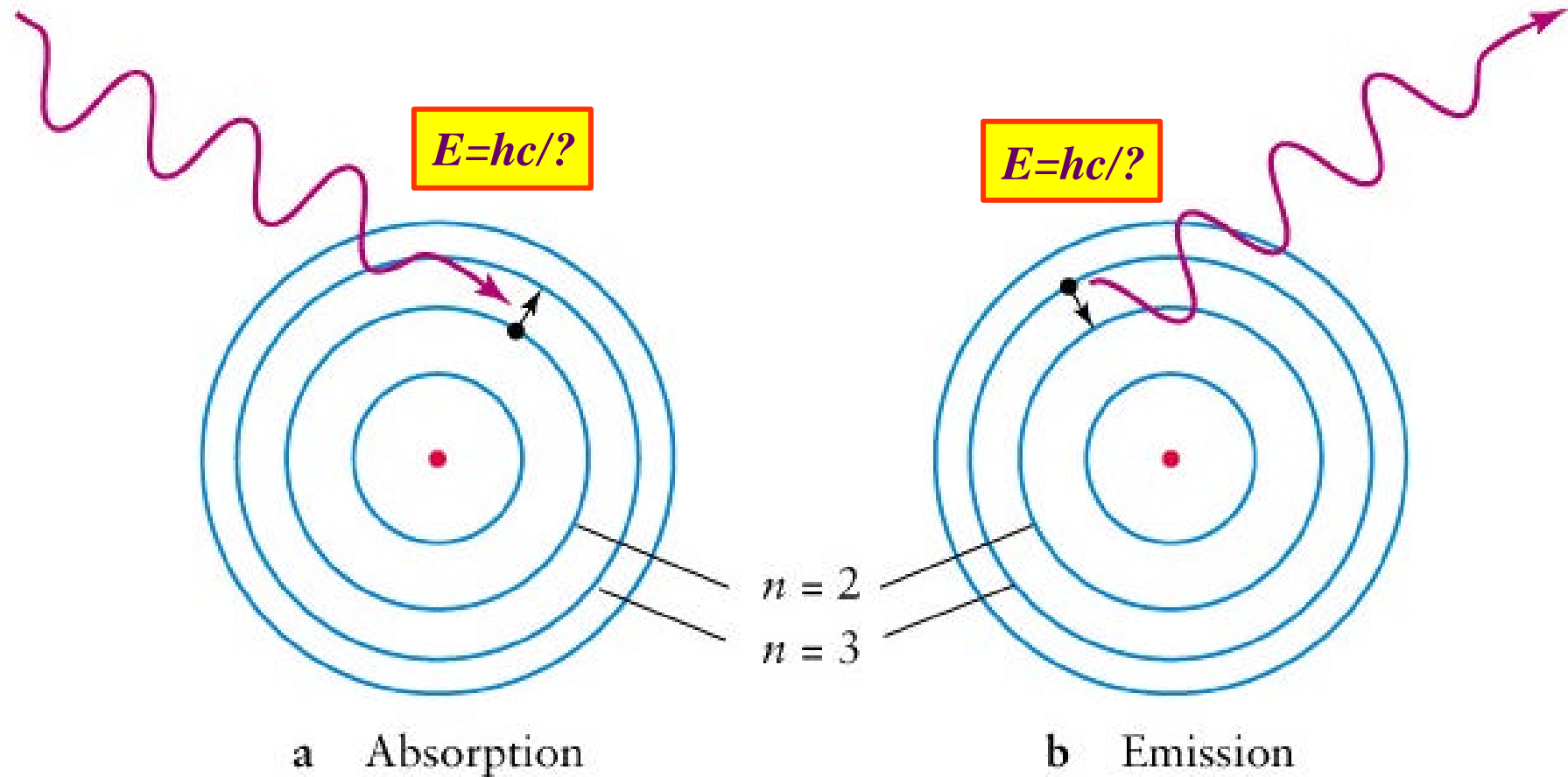
e dalla quantizzazione del momento angolare

$$L_n = m_e v_n r_n = \frac{nh}{2\pi}, \text{ da cui } m_e v_n = \frac{nh}{2\pi r_n}$$

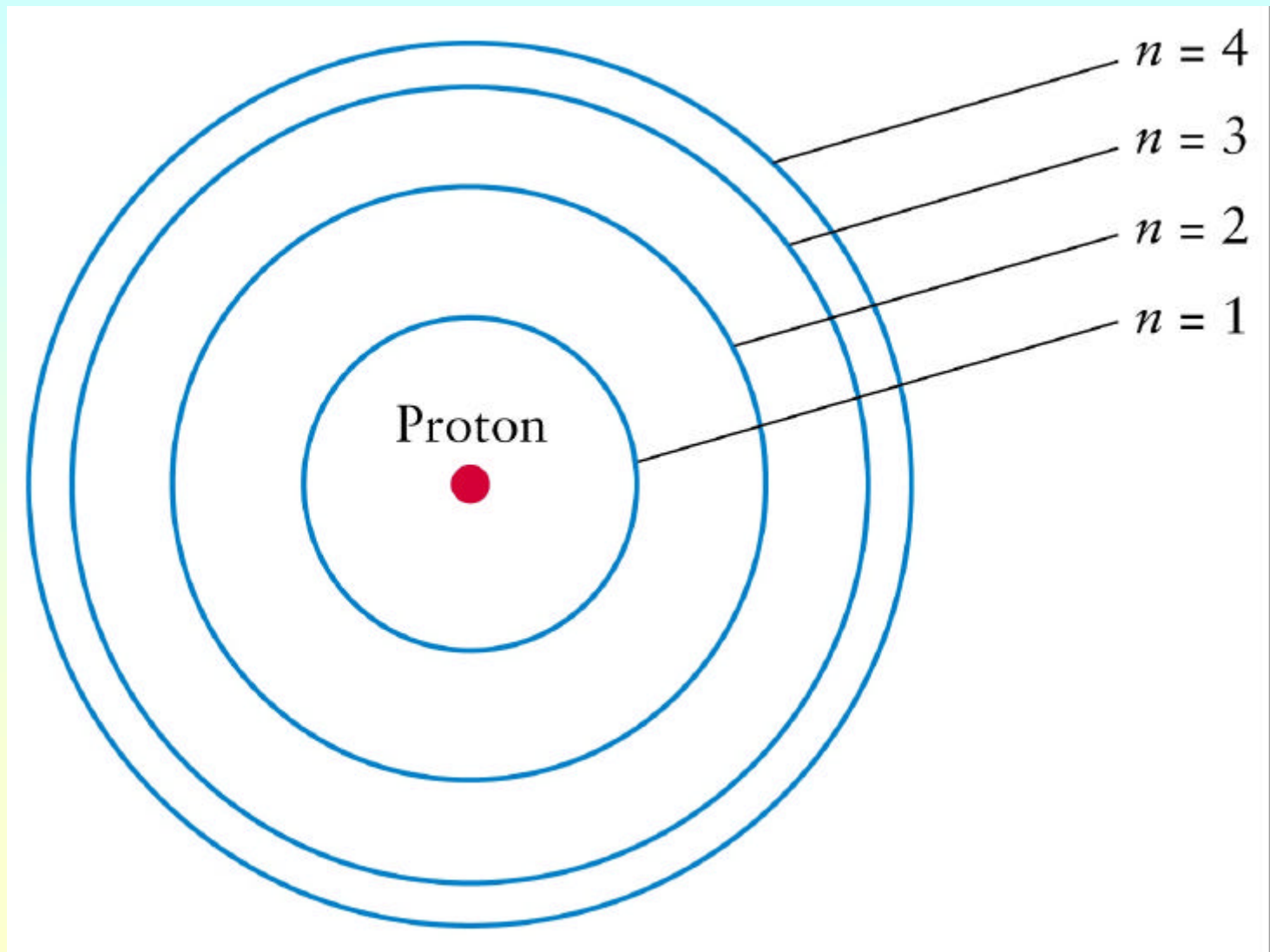
si ottiene subito
$$l_n = \frac{h}{\left(\frac{nh}{2\pi r_n}\right)} = \frac{2\pi r_n}{n}, \text{ ossia } 2\pi r_n = n l_n$$

Quindi la circonferenza dell'*n*-esima orbita deve contenere esattamente *n* lunghezze d'onda dell'elettrone

I fotoni sono emessi da salti di elettroni tra livelli energetici



L'atomo di idrogeno



Nel 1913 Bohr propose un modello atomico per l'idrogeno, basato sulle ipotesi che:

- l'elettrone si muove intorno al protone in orbite circolari,
- solo alcune orbite sono permesse (per le quali l'elettrone non emette energia),
- l'energia viene emessa (o assorbita) quando un elettrone passa da un'orbita a un'altra:

$$E_1 - E_2 = \Delta E = h\nu,$$

- le orbite permesse sono quelle per cui il momento angolare è un multiplo intero di h , ossia $m_e v r = n h$.

L'atomo di Bohr

Bohr fece l'ipotesi di atomo di idrogeno simile a un sistema solare, in cui l'elettrone non irraggia, anche se in moto circolare (e quindi accelerato) se occupa orbite (o stati energetici) permesse. Partendo dalla formula di Balmer, e assumendo che il momento angolare sia quantizzato, Bohr ottenne:

$$\frac{hc}{\lambda} = h\nu = hcR\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) = E_n - E_m \quad \boxed{L = m_e v r = n\hbar}$$

Affinche` l'elettrone sia in un' orbita stabile, l'analogia gravitazionale richiede che la forza elettrostatica e quella centrifuga siano uguali:

$$F_E = K \frac{e^2}{r^2} = F_C = m_e a_c = \frac{m_e v^2}{r} \quad \text{da cui} \quad L = m_e r \sqrt{\frac{K e^2}{m_e r}} = e \sqrt{K m_e r} = n\hbar$$

$$\boxed{r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{K m_e e^2}}$$

e, in particolare, $r_1 = 5,3 \text{ nm}$

L'energia totale dell'elettrone nell' n -esima orbita è data da:

$$E = E_{Cin} + E_{Pot} = \frac{1}{2} m_e v^2 - K \frac{e^2}{r} = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{K e^2}{m_e r_n} \right) - K \frac{e^2}{r_n} = -\frac{1}{2} K \frac{e^2}{r_n}$$

e, sostituendo a r_n il suo valore: $E = -\frac{1}{2} \left(\frac{K^2 m_e e^4}{\hbar^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right)$ con $n = 1, 2, 3, \dots$

Inserendo i valori numerici si ottiene $E = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$, con $n = 1, 2, 3, \dots$

$$\Delta E = 13,6 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{\lambda_{mn}} = \frac{13,6}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{1}{91,176} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ nm}^{-1}$$

In conclusione, quantizzando il momento angolare, Bohr ha potuto riprodurre la formula di Balmer

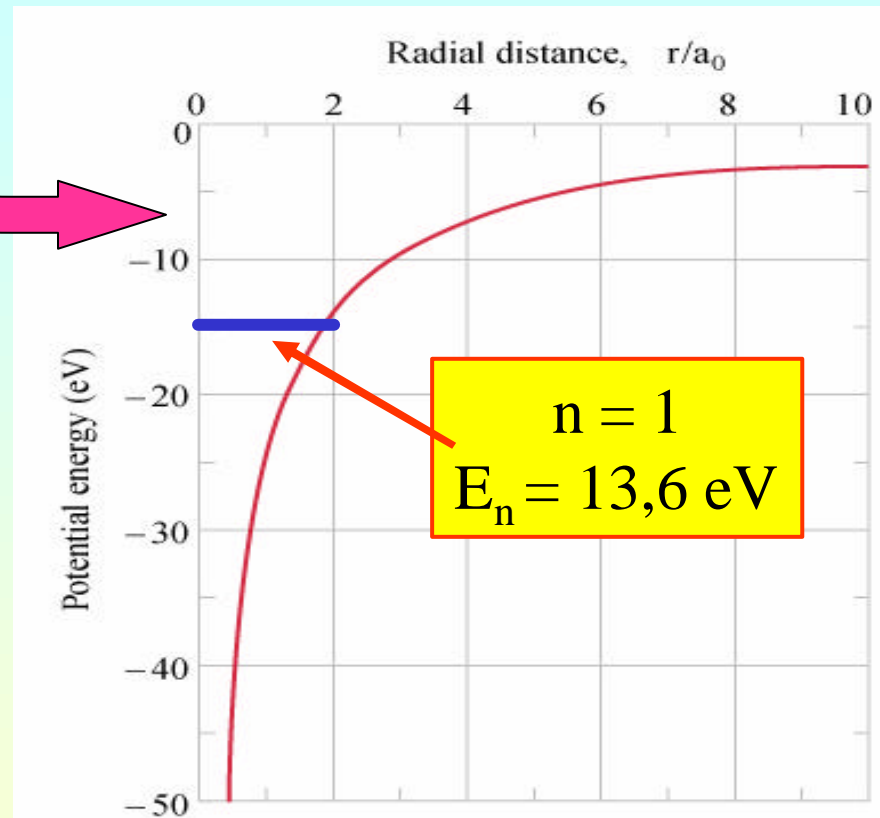
Energia potenziale di un sistema di due cariche elettriche

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

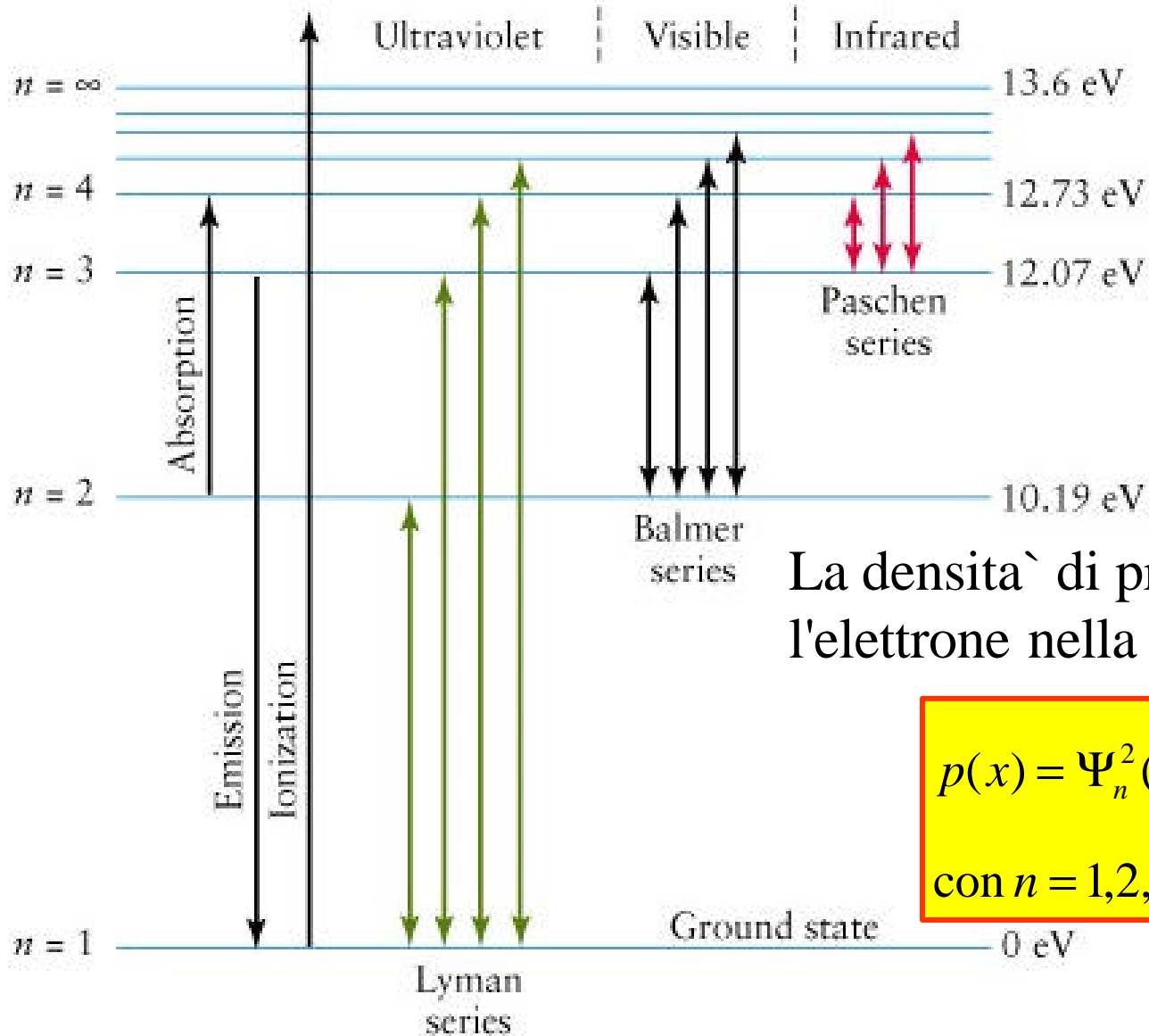
Risolvendo l'equazione di Schrödinger si ottiene:

$$E_n = -\left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right) \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

dove m_e è la massa dell'elettrone



A differenza degli elettroni liberi, quelli legati negli atomi possono assorbire o emettere solo ben determinate frequenze, caratteristiche della sostanza considerata.



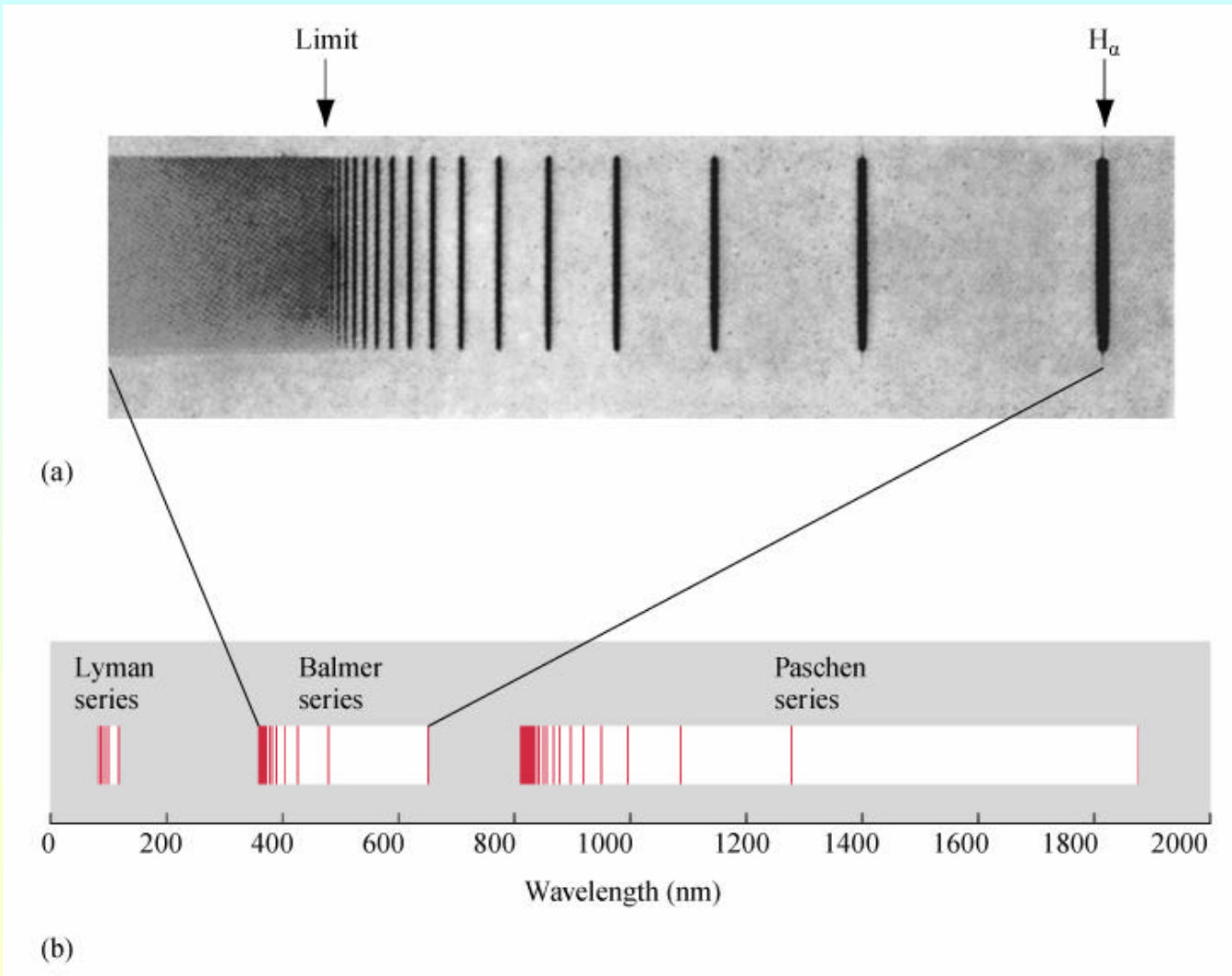
La densita` di probabilita` di trovar
l'elettrone nella posizione x e`:

$$p(x) = \Psi_n^2(x) dx = A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$ (valida per $0 \leq x \leq L$)

Le righe spettrali sono allargate per il principio di indeterminazione

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$



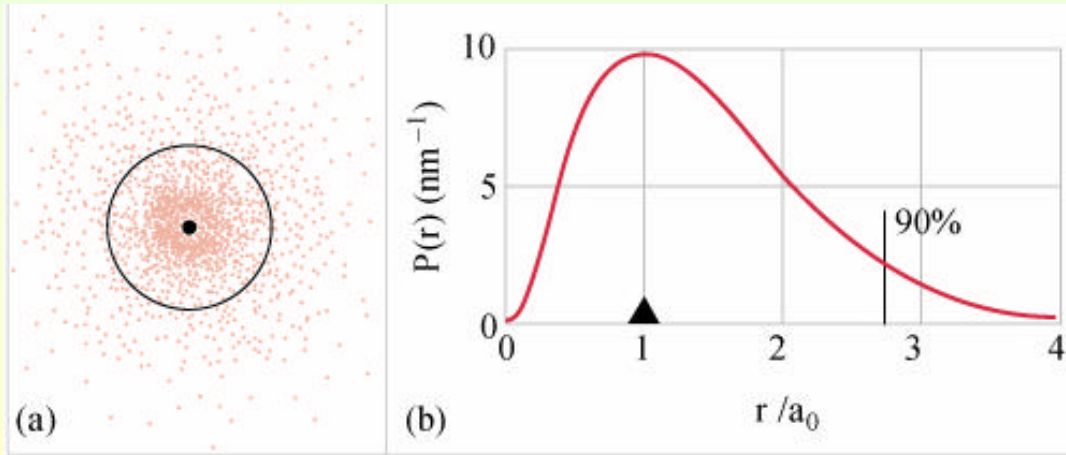
La funzione d'onda dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è data da:
dove a , **raggio di Bohr**, vale:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi} a^{3/2}} e^{-r/a}$$

$$a = \frac{h^2 \epsilon_0}{\mu e^2} = 5.29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 52.9 \text{ pm}$$

Come al solito, il significato fisico della funzione d'onda è dato dal suo quadrato, che definisce la densità radiale di probabilità)

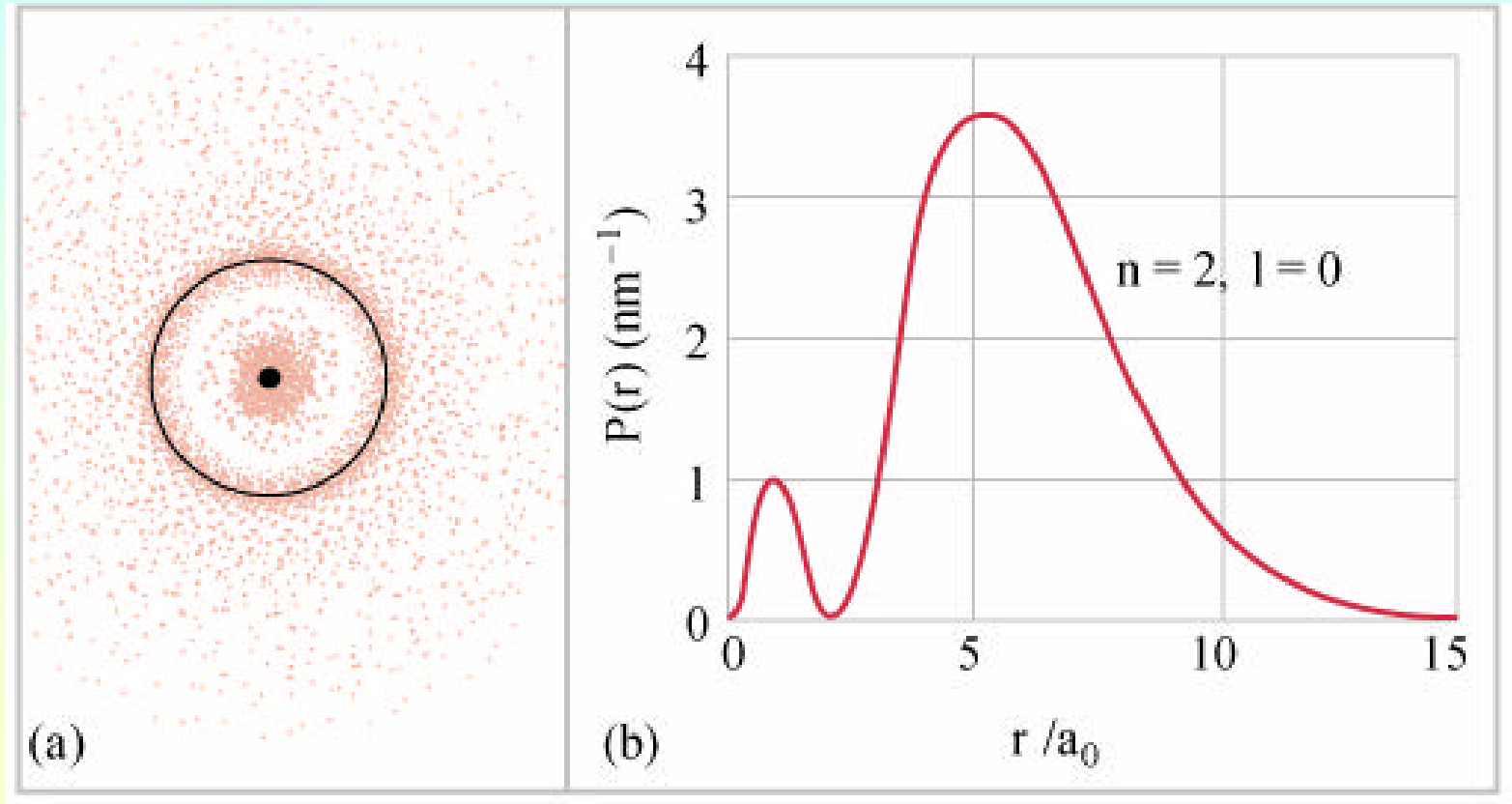
$$\begin{aligned} \psi^2(r) dV &= \frac{1}{\pi a^3} e^{-2r/a} 4\pi r^2 dr = \\ &= \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a} dr = P(r) dr \end{aligned}$$



con la condizione di normalizzazione:

$$\int_0^{\infty} P(r) dr = 1$$

Distribuzione di probabilita` dell'elettrone nell'atomo di idrogeno per $n = 2$



Come applicazione calcoliamo:

1. la λ del fotone di minima energia della serie di Lyman e la λ della discontinuità di Lyman.
2. il massimo della densità radiale di probabilità.

. Il minimo e il massimo salto energetico dallo stato fondamentale sono

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -13,6 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 10,2 \text{ eV}$$

$$\Delta E = E_\infty - E_1 = -13,6 \left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 13,6 \text{ eV}$$

cui corrispondono $\lambda = 122 \text{ nm}$ e $\lambda = 91,4 \text{ nm}$, essendo:

$$I = \frac{hc}{\Delta E}$$

. Si ha: $\frac{dP}{dr} = \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a} \right) = \frac{8r}{a^3} e^{-2r/a} - \frac{8r^2}{a^4} e^{-2r/a} = \frac{8}{a^4} r(a-r) e^{-2r/a}$

Il massimo si ha per $r = a$. Si noti che $\frac{dP}{dr} = 0$ anche per $r = 0$, $r = 8$

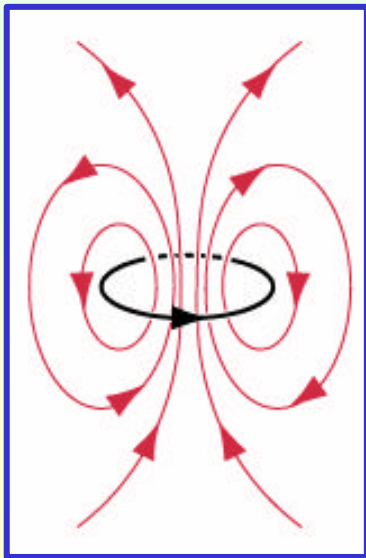
L'atomo di Bohr prevedeva solo orbite circolari e la quantizzazione $L = n\hbar$. Nel 1915, per spiegare alcune caratteristiche di atomi più complessi, Sommerfeld estese il modello a **orbite ellittiche** e mostrò che, per ogni n , ci sono diversi stati con la stessa energia ma con diversa ellitticità e quindi con diverso momento angolare l .

$$L = l\hbar$$

con

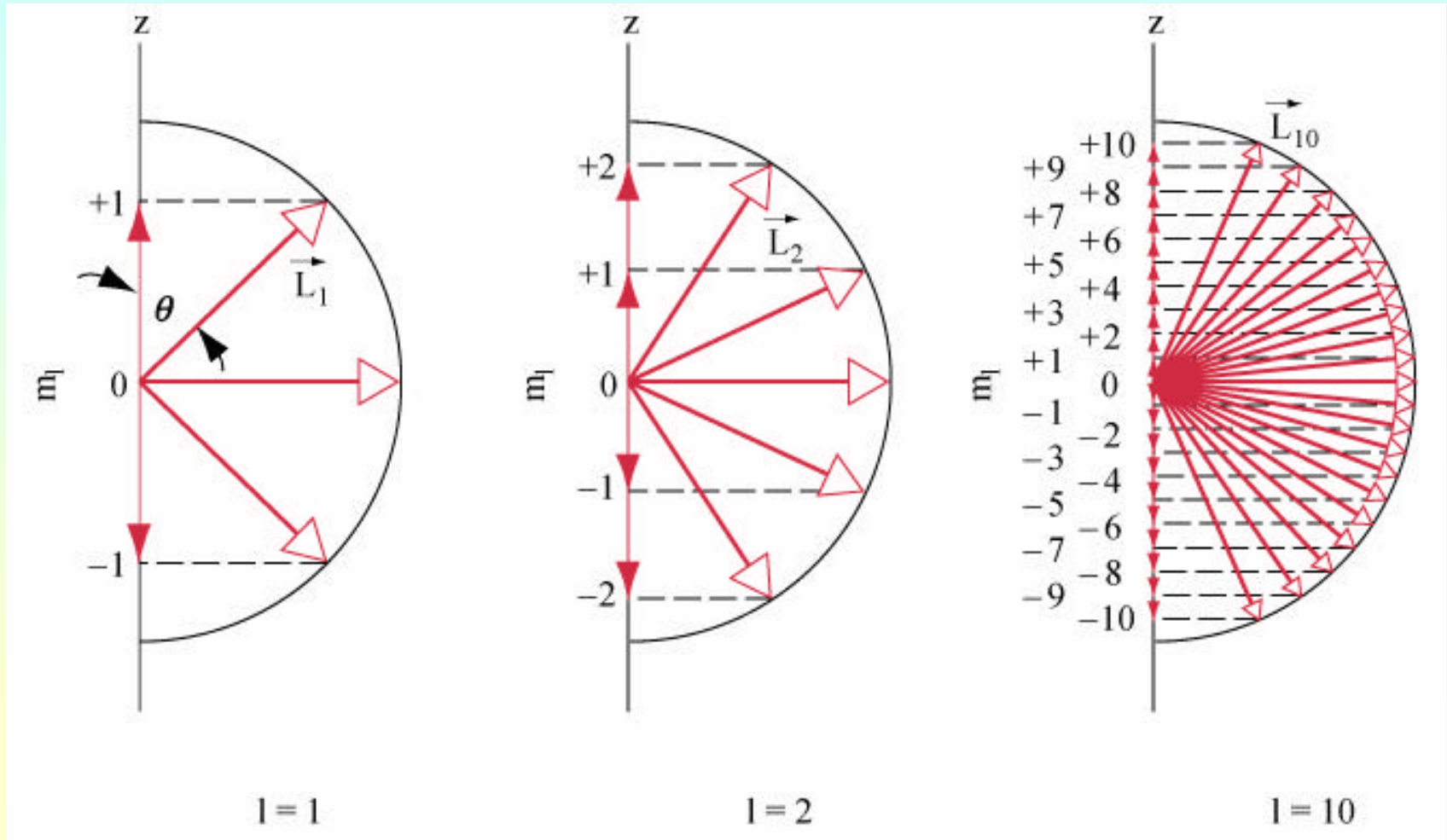
$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

Tuttavia, una carica elettrica in movimento, come un elettrone in orbita intorno al nucleo, genera un campo magnetico.



Se l'atomo è posto in un campo magnetico esterno la componente del momento angolare lungo la direzione del campo è quantizzata. Si è dovuto introdurre un ulteriore numero quantico m_l per specificare la componente del momento angolare lungo la direzione del campo magnetico esterno.

Se il campo magnetico esterno è diretto lungo z , la regola di quantizzazione della componente del momento angolare lungo la direzione z è: $L_z = m_l \hbar$, dove $m_l = l, l-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -l+1, -l$. In totale ci sono dunque **$2l+1$ valori permessi** di m_l .



Per motivi storici ai valori dello stato quantico l sono stati assegnate le lettere

l	0	1	2	3	4
stato	s	p	d	f	g

L'ultimo numero quantico, di **spin** o **momento angolare intrinseco**, fu introdotto nel 1925 per spiegare come alcune righe spettrali apparissero, senza motivo, sdoppiate. Il numero quantico di spin ha il valore $s = 1/2$

Poichè la componente dello spin lungo un campo magnetico esterno può essere parallela o antiparallela alla direzione del campo, si ha:

$S_z = m_s \hbar$, dove $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ si noti che $S_z = 0$ non è consentita.

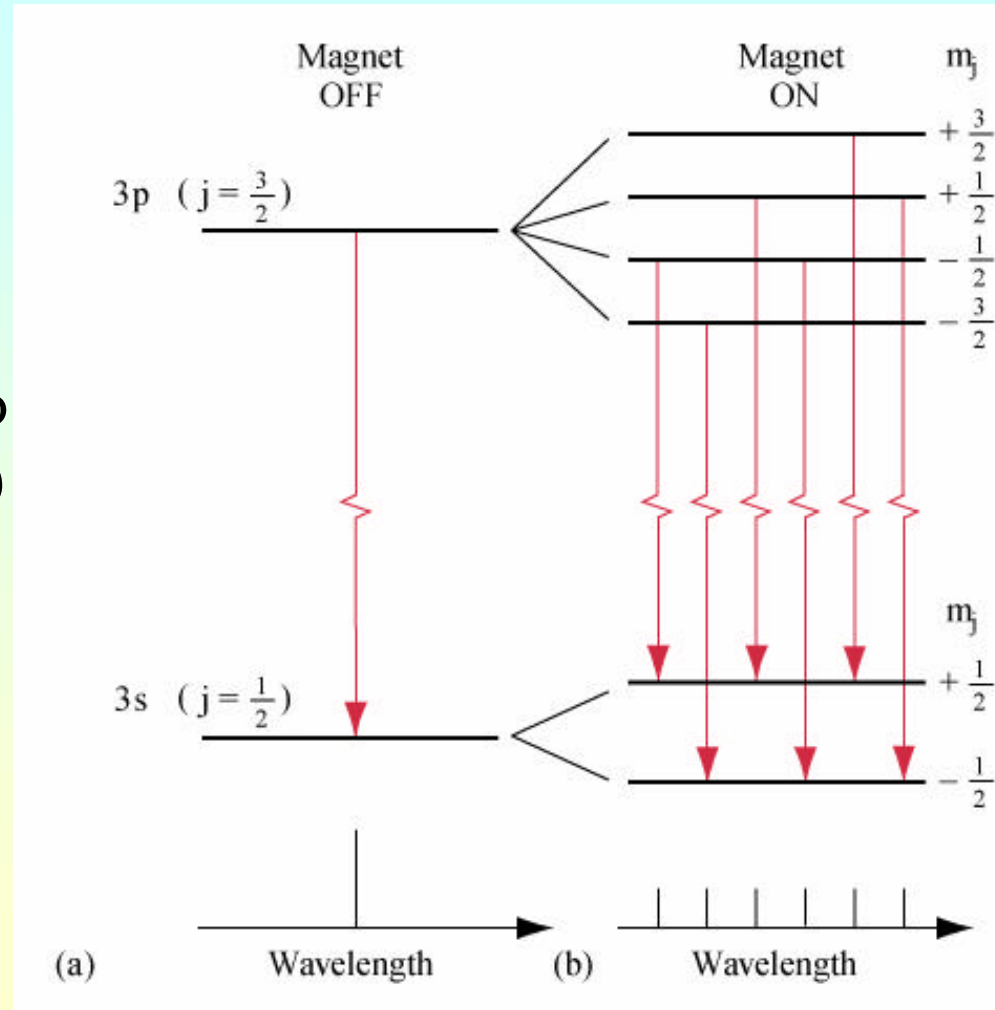
In natura esistono particelle con spin intero (dette bosoni) o con spin semintero (dette fermioni). Solo queste ultime obbediscono al principio di esclusione di Pauli (1925).

Il momento angolare totale è dato dalla somma del momento di spin e del momento angolare: $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Anche $J = j\hbar$ è quantizzato e deve essere $j = l + s = l \pm \frac{1}{2}$.

Per esempio, $j = \pm \frac{1}{2}$ per $l = 0$,
 $j = \pm \frac{1}{2}$, $j = \pm \frac{3}{2}$ per $l = 1$, e
 così via.

In un campo magnetico i
 livelli energetici si suddividono
 (in termine tecnico si *splittano*)
 nelle diverse componenti.

L'interazione tra spin e moto
 orbitale può produrre lo
 sdoppiamento di alcune righe
 spettrali (per es. per il sodio a
 $\lambda = 589$ e $\lambda = 589,6$ nm)



In conclusione i numeri quantici che permettono di interpretare la struttura degli atomi sono riportati nella seguente tabella.

Numero quantico	Simbolo	Valori permessi	Associato con
Principale	n	1,2,3,..	Distanza dal nucleo
Azimutale	l	0,1,2,...(n-1)	Momento angolare orbitale
Magnetico	m_l	0,±1,±2,..., ±l	Momento orbitale (lungo z)
di spin	m_s	+1/2, -1/2	Rotazione (componente z)

In un guscio possono esistere $2n^2$ stati. Un sottoguscio ha uguali valori di n e l , e può comprendere $2(2l+1)$ stati. Gli stati di un sottoguscio hanno la stessa energia

Essendo gli elettroni fermioni, per essi vale il principio di esclusione di Pauli

Metalli alcalini IA

Metalli
Semimetalli
Non metalli

Gas nobili 0

Periodo

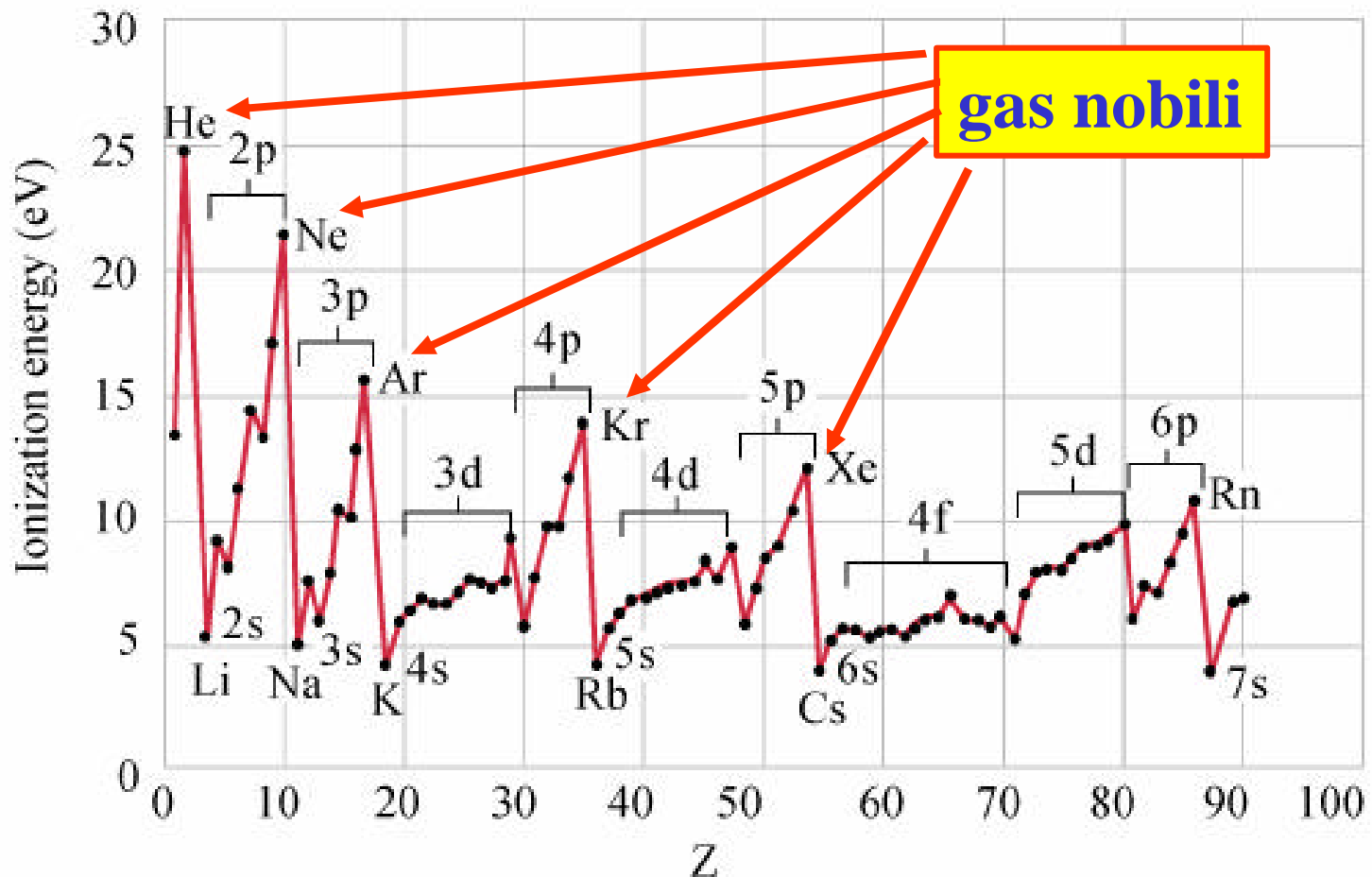
1	1 H											2 He						
2	3 Li	4 Be	Metalli di transizione										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89-103 †	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112						

Serie Lantanidi *

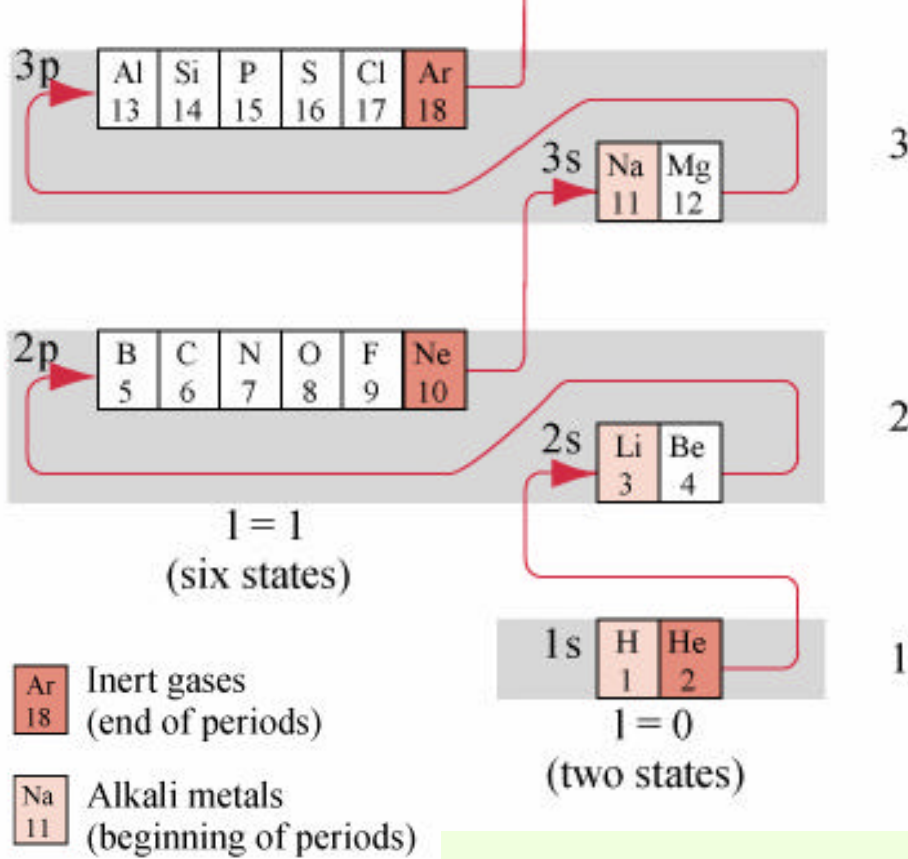
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Serie Attinidi †

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------



Gli atomi sono strutture stabili che si combinano tra loro con processi chimici. La loro struttura e le loro proprietà dipendono dalla distribuzione degli elettroni orbitali.

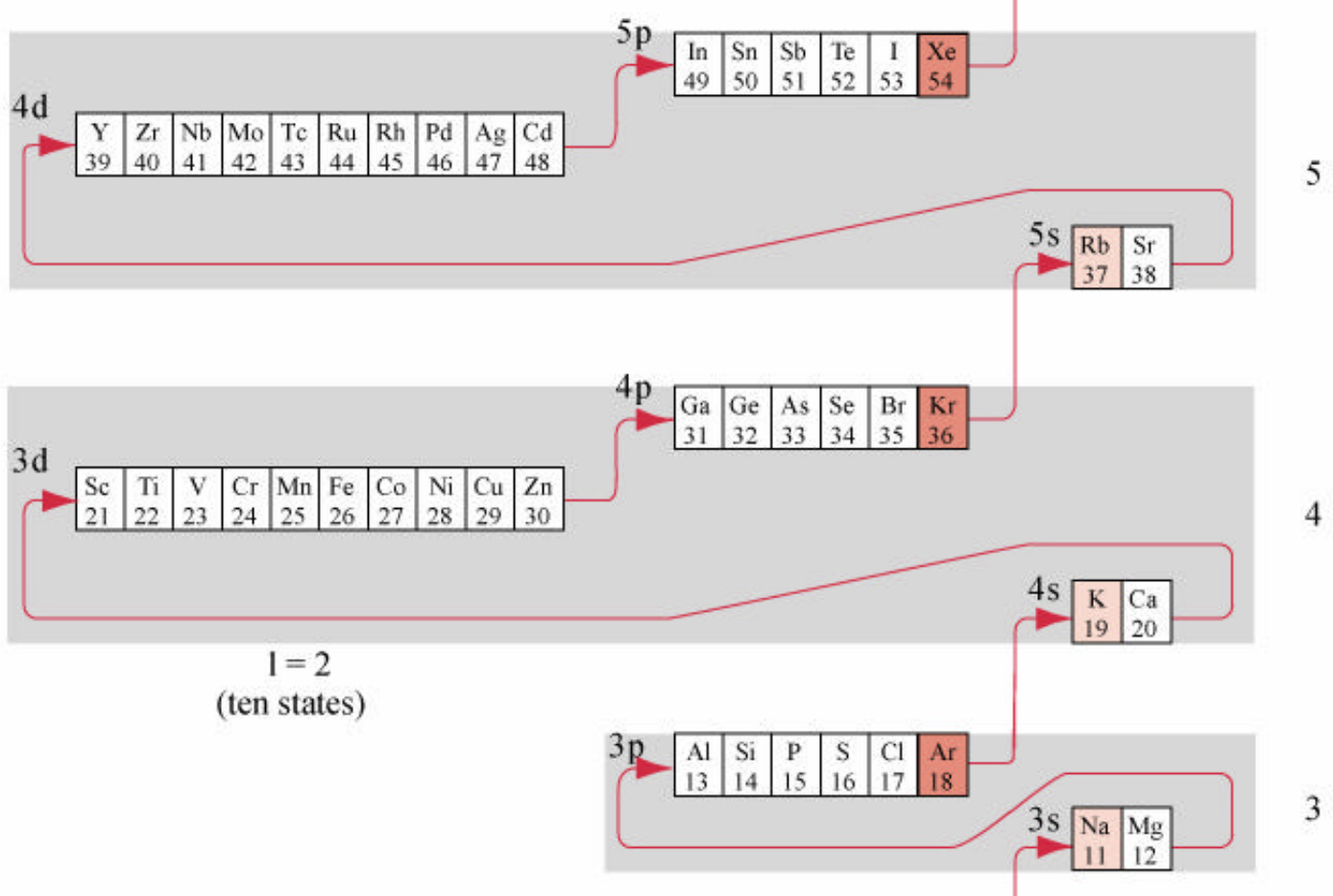


per $n=3$ si dovrebbero avere $2n^2 = 18$ stati, ma un cambio energetico induce la chiusura del livello a 8 elettroni

per $n=2$ si hanno $2n^2 = 8$ stati

per $n=1$ si hanno $2n^2 = 2$ stati

La sequenza delle occupazione degli stati è: 2, 8, 8, 18, 18, 32.
 Per es. il Na ha 2 elettroni nel sottoguscio 1s ($n=1, l=0$) che si differenziano per lo spin; 2 nel sottoguscio 2s ($n=2, l=0$) e 6 nel sottoguscio 2p ($n=2, l=1$). Tutti questi sottogusci sono **pieni**.
 Infine 1 elettrone, di valenza, occupa il sottoguscio 3s ($n=3, l=0$).



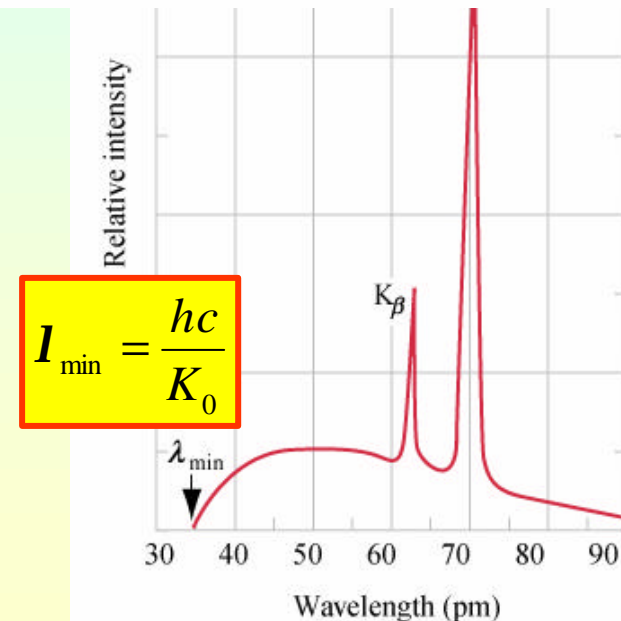
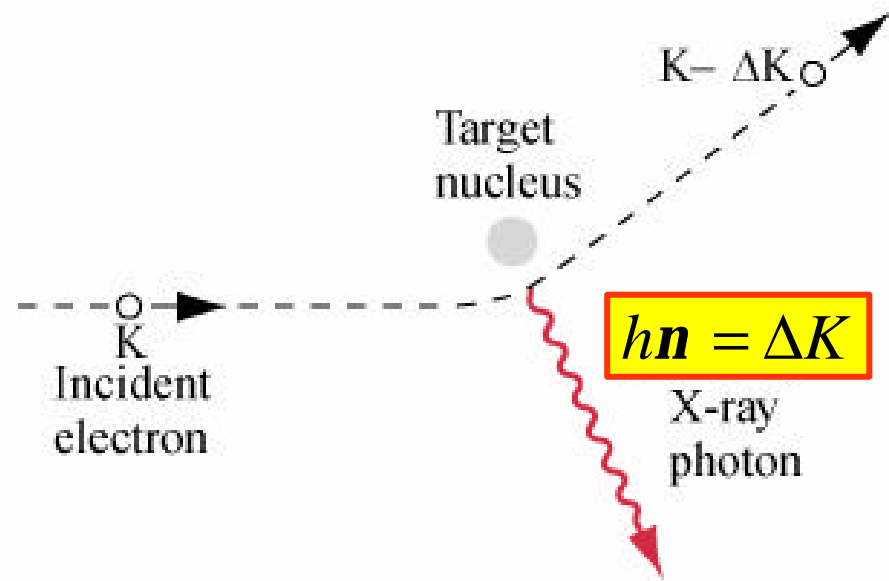
Per es. il Fe ha i 26 elettroni negli orbitali $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^6, 4s^2$

Poiche` lo stato s puo` contenere 2 elettroni, quello p 6 elettroni e quello d 10 elettroni, si vede che gli stati non si riempiono nell'ordine crescente ma secondo valori di energia minima.

Raggi x

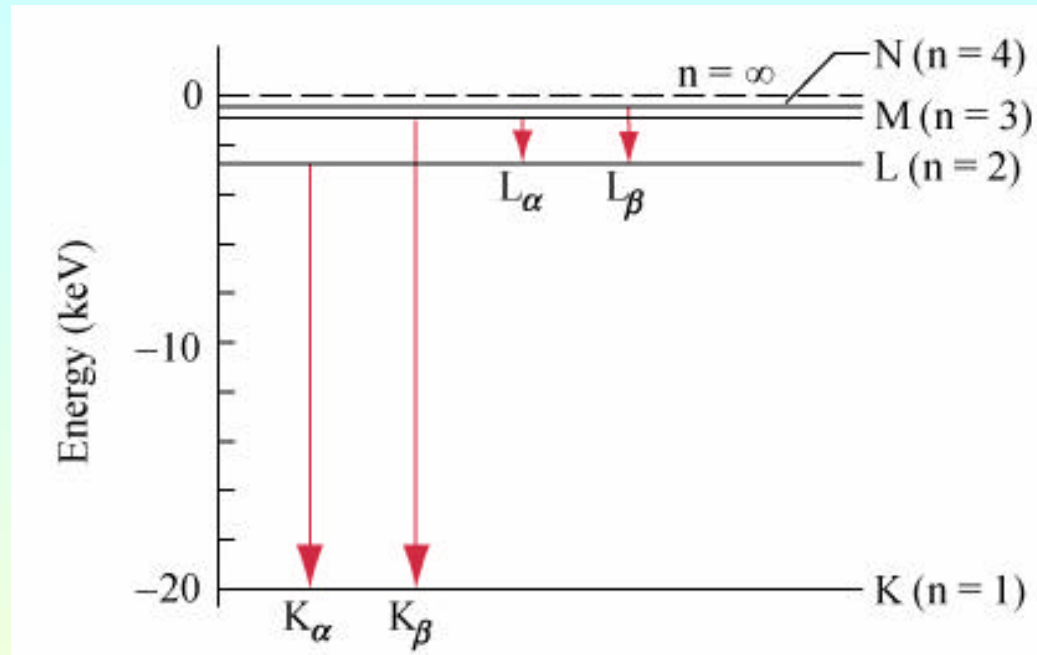
Radiazione di grande frequenza (fotoni X) viene prodotta quando elettroni di alta energia passano vicino ad un nucleo bersaglio. In particolare, si osservano picchi di emissione sovrapposti ad uno spettro continuo.

L'energia dei raggi X emessi è pari alla diminuzione di energia cinetica degli elettroni incidenti: $h\nu = \Delta K$. La soglia in lunghezza d'onda (piccola λ = grande ν) è dovuta alla perdita totale di energia cinetica degli elettroni.



Per esempio, elettroni di energia cinetica $K = 35 \text{ KeV}$ producono uno spettro continuo con soglia:

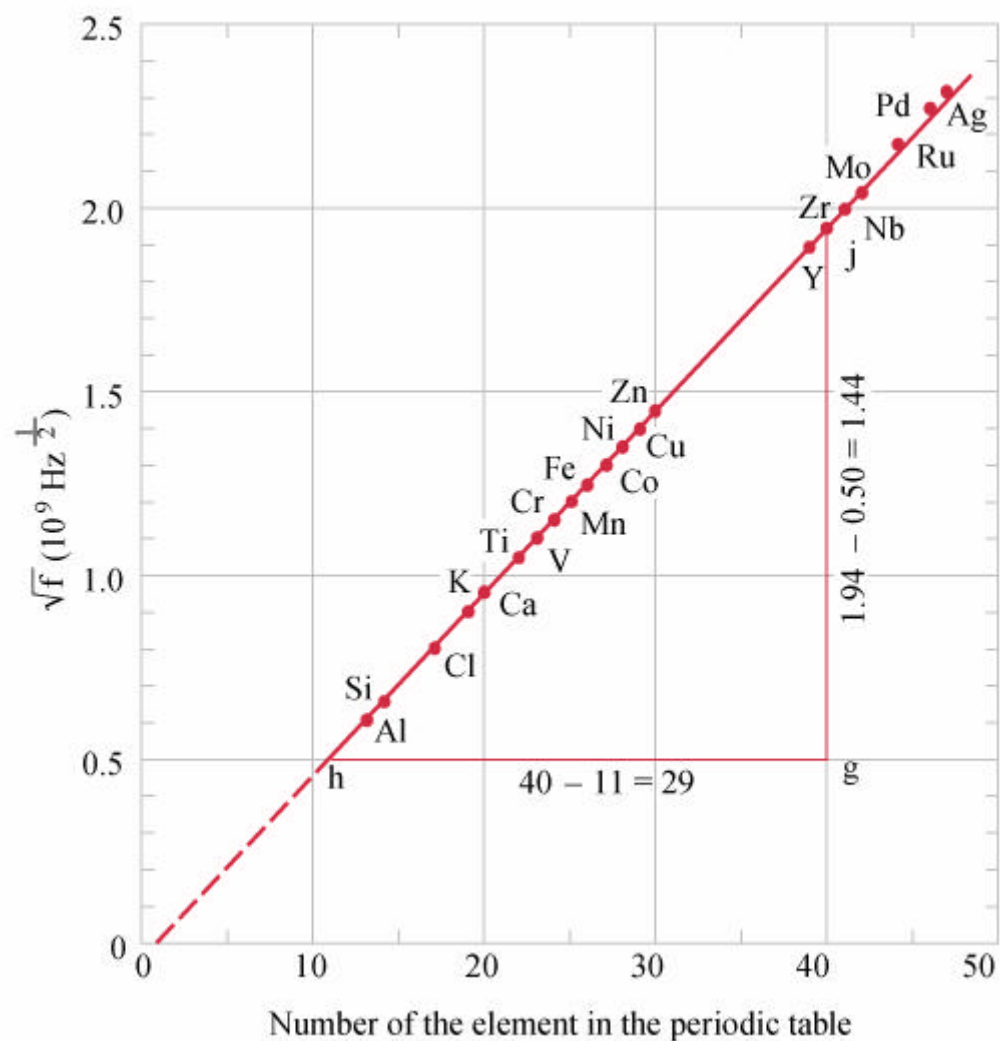
$$\lambda_{\min} = 3.5 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 35 \text{ pm.}$$



Se il bersaglio è molibdeno l'elettrone ha sufficiente energia cinetica da eccitare l'atomo dal livello fondamentale $n = 1$ ai livelli superiori $n = 2, n = 3$. La successiva diseccitazione dell'atomo comporta l'emissione di raggi X con le corrispondenti energie.

Nel 1913 Moseley misurò lo spettro X di molti elementi e constatò che esiste una relazione lineare tra la radice della frequenza della riga K_{α} e il numero atomico della sostanza esaminata.

Moseley concluse che la classificazione degli atomi con maggior significato fisico fosse quella in base al numero atomico (carica elettrica) e non del peso atomico come si riteneva allora.



**Fine della
seconda parte**