

LEZIONE 3

5) Spettroscopia e modelli atomici

a) Il fenomeno

- ⊕ Se si produce una scarica elettrica in un gas (es.: H), questo emette luce (visibile, UV, ...), ma la luce emessa NON HA SPETTO CONTINUO. Solo certe lunghezze d'onda sono presenti (con notevole precisione, $\delta\lambda/\lambda \sim 0(10^{-5})$).

(spettri di emissione)
- ⊕ Se un gas viene illuminato con radiazione a spettro continuo, il gas assorbe solo la luce di quelle stesse frequenze

(spettri di assorbimento)

Analizzando la luce con un prisma si ottengono immagini del tipo



NOTA BENE: la spettroscopia è possibile solo con strumenti tecnologici non banali, sviluppati nel tardo '800. Le linee hanno struttura interna (se osservate con precisione più elevata): sono MULTIPLETI di linee ("struttura fine"). Successive generalizzazioni (spettroscopia in raggi X, per esempio). Varie applicazioni (biologia, cristallografia, scienza dei materiali, astrofisica e cosmologia).

Decenni di osservazioni sintetizzati nella FORMULA DI RYDBERG

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

con $n_1 > n_2 \in \mathbb{N}$: $n_2 = 1 \Leftrightarrow n_1 = 2, 3, \dots$ serie di Lyman
 $n_2 = 2 \Leftrightarrow n_1 = 3, 4, \dots$ serie di Balmer
 $n_2 = 3 \Leftrightarrow n_1 = 4, 5, \dots$ serie di Ritz
 \vdots

e, per l'idrogeno $R_H \approx 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

b) Modelli atomici negli anni '10.

⊕ Thomson (JJ) ~ 1907.

Le esperienze dell' e⁻ (1897) mostrano la presenza di cariche negative "punktformi" negli atomi, che devono essere bilanciate da cariche positive.

Modello : gli e⁻ si muovono in una distribuzione continua di carica positiva ("plum pudding").

⊕ Rutherford ~ 1911.

Esperimenti con Geiger e Marsden (diffusione a grandi angoli di particelle α su fogli metallici sottili) mostrano che la CARICA POSITIVA e la MASSA sono concentrate in un volume piccolissimo.

$$\text{NOTA!} : \left\{ \begin{array}{l} \rho_{\text{NUCLEO}} \sim 10^{11} \text{ kg/cm}^3 \\ \tau_{\text{ATOMO}} / \tau_{\text{NUCLEO}} \sim 10^5 \end{array} \right.$$

Modello : "sistema solare", e⁻ leggeri orbitano intorno al nucleo carico +, massivo e localizzato.

MA : $\left\{ \begin{array}{l} \text{classicamente instabile! (Maxwell)} * \\ \text{Non spiega le righe spettrali} \end{array} \right.$

$\left. \begin{array}{l} \text{Non spiega l'IDENTITÀ degli atomi dello stesso tipo.} \end{array} \right.$

*: cariche accelerate IRRADIANO, e⁻ classici

hanno accelerazione anticipata. Tempo di decadimento: 10^{-11} sec.

c) Il modello atomico di Bohr (1913).

Ipotesi (dettata dai dati sperimentali!): nell'atomo à la Rutherford È STATI STAZIONARI, orbite nelle quali gli e^- SONO VINCOLATI a stare, e nei quali NON IRRADIANO. Si ha radiazione (o assorbimento) solo nei PASSAGGI da un'orbita all'altra.

Regole di selezione (raffinata da Sommerfeld)

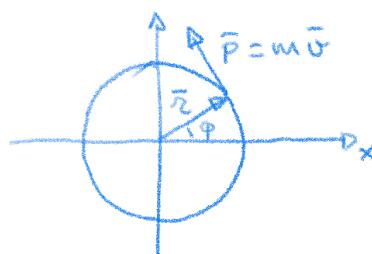
PER MOTI PERIODICI

(formalismo hamiltoniano)

$$\oint \underbrace{p_i dq_i}_{\substack{\text{int. su orbita} \\ \text{dim. di AZIONE}}} = n_i h \quad \begin{matrix} \uparrow \\ \epsilon Z \end{matrix} \quad \begin{matrix} \nearrow \\ \text{costante} \\ \text{di Planck} \end{matrix}$$

Spettro degli atomi idrogenoidi

Consideriamo il caso più semplice: orbite classiche CIRCOLARI in un potenziale $-\frac{Ze}{r}$ (Z = numero atomico).



Pur orbite circolari $\oint p_i dq_i$ è costante.

$$dq = r d\phi \Rightarrow \oint p_i dq = 2\pi p r^2 = 2\pi m v r = 2\pi L_z$$

La regola di Bohr prende allora

$$L_z = n \frac{h}{2\pi} \equiv nh \quad (n=1,2,3,\dots)$$

... il momento angolare è QUANTIZZATO. Cosa significa ??

Quali energie classiche avrebbero queste orbite?

$$E \rightarrow E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{Ze^2}{r_n}$$

Ma per orbite circolari l'accelerazione è solo CENTRIPETA.

$$\vec{F} = m\vec{a} \Leftrightarrow \frac{Ze^2}{r_n^2} = m \frac{v_n^2}{r_n} \Leftrightarrow mv_n^2 = \frac{Ze^2}{r_n}$$

$$\Leftrightarrow E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r_n}$$

Ora, utilizzando la regola di Bohr

$$mv_n r_n = nh \Leftrightarrow v_n = \frac{nh}{mr_n}$$

$$\text{mentre } mv_n^2 = \frac{Ze^2}{r_n} \Leftrightarrow m \frac{n^2 h^2}{m^2 r_n^2} = \frac{Ze^2}{r_n} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow r_n = \frac{h^2}{m Z e^2} n^2 \Leftrightarrow$$

$$\boxed{\Leftrightarrow E_n = -\frac{m Z^2 e^4}{2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}}$$

Questo fornisce una predizione per la costante di Rydberg

Per la transizione tra il livello n_2 e il livello n_1 :

$$v_{21} = \frac{c}{\lambda_{21}} = \frac{E_{n_1} - E_{n_2}}{h} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\lambda_{21}} = \frac{1}{hc} \frac{m Z^2 e^4}{2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\Leftrightarrow (Z=1) \quad \boxed{R_H = \frac{me^4}{4\pi h^3 c}} \quad \text{che è esatto!}$$

NOTA BENE: appare miracoloso che questo ragionamento del tutto semiclassico e approssimativo fornisca un risultato esatto (nel caso non-relativistico). Questo è spiegato in parte (a posteriori) dalle particolari simmetrie del problema.

Qualche volta poi ci vuole anche fortuna...

d) Piccolo dizionario e numeri.

⊕ Raggio di Bohr: $r_1 \equiv a_0 = \frac{\pi^2}{m e^2} \approx 0,053 \text{ nm}$

⊕ Costante di struttura fine: $\alpha = \frac{e^2}{\pi c} \approx \frac{1}{137}$

⊕ Lunghezze d'onda Compton: $\lambda_c \equiv \frac{h}{mc} \approx 2,4 \cdot 10^{-22} \text{ m}$
(elettrone)

⊕ Equivalente energetico della massa dell'elettrone: $m_e c^2 \approx 0,511 \text{ MeV} = 0,8 \cdot 10^{-13} \text{ J}$

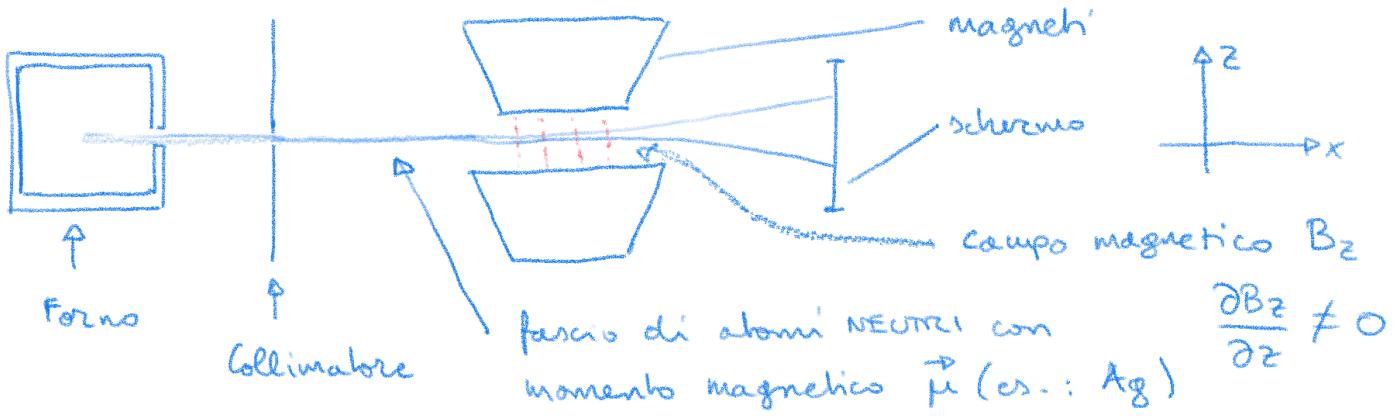
In termini di queste quantità

$$r_n = a_0 n^2 ; \quad E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} ; \quad R_H = \frac{\alpha}{4\pi a_0}$$

Inoltre $E_1 = -\frac{e^2}{2a_0} = -\frac{me^4}{2\pi^2} = -\frac{\alpha^2}{2} mc^2 \approx -13,6 \text{ eV}$

⑥ L'esperimento di Stern-Gerlach (~1922)

Il modello di Bohr implica la quantizzazione del MOMENTO ANGOLARE (risultato enigmatico: come si concilia con l'invarianza per rotazioni? L'è ancora un "vettore"?). Stern e Gerlach fornirono una dimostrazione sperimentale DIRETTA.



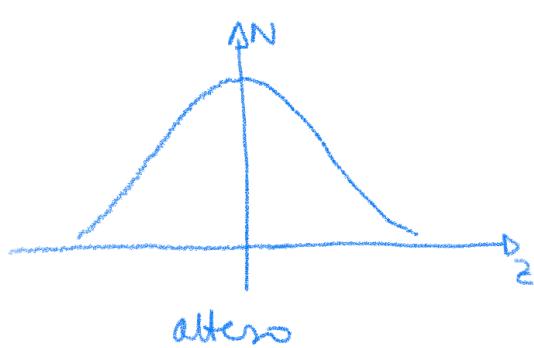
Il momento magnetico interagisce con il campo magnetico esterno con energia potenziale

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad \Rightarrow \quad F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

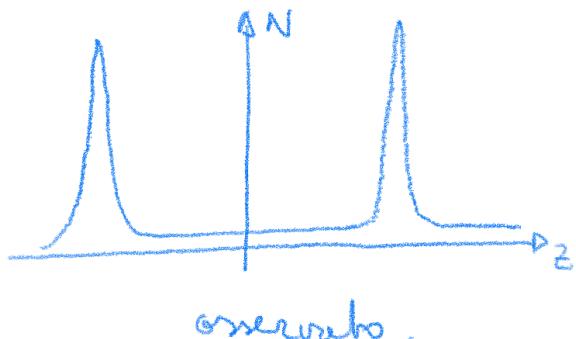
In un modello semi-classico

$$\vec{\mu} \propto \vec{L} \quad (\text{elettrone orbitante})$$

dunque la DIREZIONE di $\vec{\mu}$ dovrebbe essere CASUALE e ci si potrebbe attendere una distribuzione sullo schermo di tipo cosx.
Si osservano invece un numero finito di picchi isolati, stretti ed equidistanti (per Ag n=2, diverso per altri atomi).



atteso



osservato

Interpretazione :

⊕ Come suggerito dal modello di Bohr, L_z può assumere solo un insieme DISCRETO di valori.

NB : l'esperimento dimostra che questo vale anche per PARTICELLE LIBERE e non solo per atomi legati.

⊕ L'invarianza per rotazioni è "preservata": ruotando i magneti e il fascio si possono misurare L_x e L_y (e qualunque altra proiezione), SEMPRE con lo STESSO risultato.

⊕ \vec{L} dunque NON È un "vettore" nel senso CLASSICO.

⊕ Molto interessanti (come vedremo) gli esperimenti sequenziali con "filtri di Stern-Gerlach" con diverse orientazioni spaziali.

⑦ Ipotesi di De Broglie (1924) e diffrazione di elettroni (~1927).

Per "spiegare" la regola di quantizzazione di Bohr-Sommerfeld, Louis De Broglie propone nel 1924 una ipotesi rivoluzionaria: così come la luce ha una natura duale (onda/particella), anche le particelle materiali come l'elettrone dovrebbero mostrare una natura "ondulatoria".

LUCE :

$$\rightarrow E = h\nu = \frac{h}{T} = \hbar\omega$$

$$(\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu \text{ frequenza angolare})$$

$$\rightarrow E = pc = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ numero d'onda})$$

MATERIA (elettroni)

$$p = mv = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{De Broglie}) \quad \oplus$$

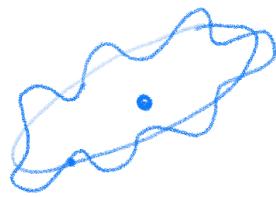
$$\oplus \quad L_z = 2\pi m v r = p L = nh \quad (\text{Bohr})$$

$\stackrel{\text{E lunghezza dell'orbita}}{L}$

$$\Rightarrow \frac{h}{\lambda} L = nh \Rightarrow L = n\lambda$$

le orbite degli elettroni individuate da Bohr corrispondono dunque a ONDE STAZIONARIE per le onde associate agli elettroni. Questo suggerisce che le altre orbite sono p. 7 instabili per "auto-interferenza" distruttive (ci vorrà un'equazione)

immagine semiologica:



NOTE :

- ⊕ le tipiche λ sono sub-microscopiche.

Accelerando un e^- con $\Delta V = 100 \text{ V}$ \Rightarrow

$$\Rightarrow E \sim 10^{-17} \text{ J} = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow [m_e \sim 10^{-30} \text{ Kg}]$$

$$\Rightarrow v \sim [10^{-17} \cdot 10^{30}]^{1/2} \text{ m/sec} \sim 10^6 \text{ m/sec.}$$

$$\Rightarrow m v \sim 10^{-24} \text{ Kg} \frac{\text{m}}{\text{sec}} \sim \frac{10^{-34}}{\lambda} \Rightarrow \underline{\lambda \sim 10^{-10} \text{ m}}$$

- ⊕ Da un punto di vista teorico:

- occorre un'equazione d'onda
- occorre una interpretazione della natura dell'onda.

- ⊕ Da un punto di vista sperimentale:

- deve essere possibile osservare direttamente il comportamento ondulatorio: diffrazione, interferenze ...
- tecnicamente difficile: reticolos di diffrazione con fenditure di dimensioni atomiche.
- realizzato per la prima volta da Davisson e Germer nel 1927 (si veda Ferk-Rottoli per una versione moderna dell'esperimento con fullereni).
- ⊕ La natura dell'onda rappresenterà la vera rivoluzione concettuale della meccanica quantistica.