

Radiazione elettromagnetica

Lo studio della struttura atomica deve per forza cominciare dallo studio di quello che usiamo per studiare l'atomo, cioè la luce, la **radiazione elettromagnetica**.

James Clerk Maxwell (1864):

La radiazione elettromagnetica è energia che si trasferisce nello spazio attraverso una coppia di campi elettrico e magnetico perpendicolari oscillanti.

Lunghezza d'onda della radiazione, λ :

distanza tra il massimo dell'onda e il massimo successivo. Unità di misura della lunghezza (m, cm, nm, Å...).

Frequenza della radiazione, ν : il numero di massimi che passano per un punto per unità di tempo. Unità di misura: s^{-1} , Hz.

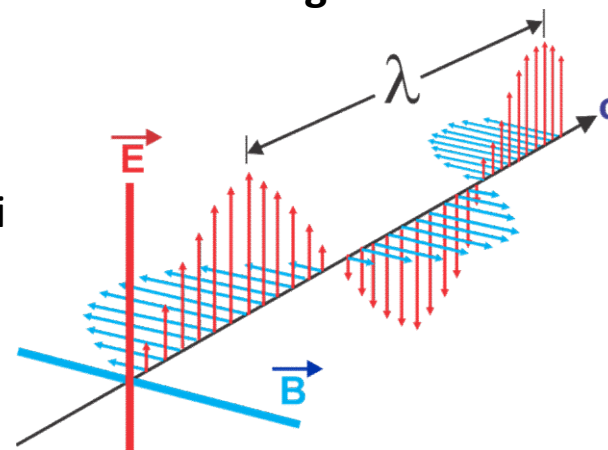
Ampiezza dell'onda: altezza del massimo dell'onda.

Intensità della radiazione: proporzionale al quadrato dell'ampiezza.

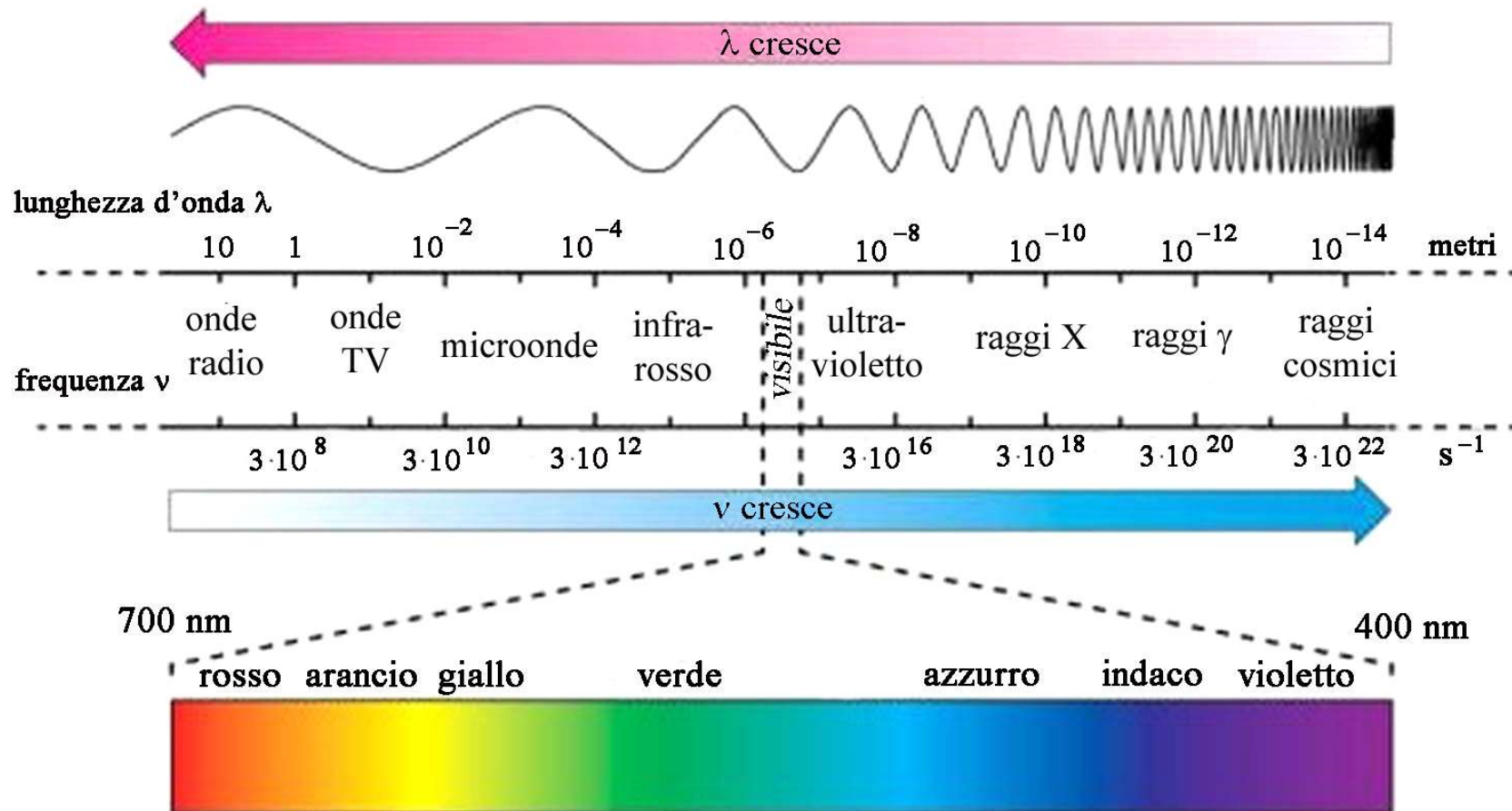
Lunghezza d'onda e frequenza sono legate alla **velocità** dell'onda, c : $c = \lambda \cdot \nu$

La radiazione elettromagnetica si propaga nel vuoto ad una velocità costante:

$$c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m/s.}$$



A seconda della lunghezza d'onda, la radiazione elettromagnetica ha caratteristiche diverse: dalle onde radio, alle microonde, all'infrarosso, al visibile, all'ultravioletto, ai raggi X e oltre.



Attraverso un prisma è possibile separare la radiazione (visibile) di diverse frequenze.

Radiazione di corpo nero

Un corpo nero è un corpo che assorbe tutte le radiazioni che riceve. Quando scaldato ad alta temperatura il corpo nero **emette** una radiazione che copre diverse frequenze di luce (incandescenza). *Esempio: carbone riscaldato.*

$$I \propto T^4$$

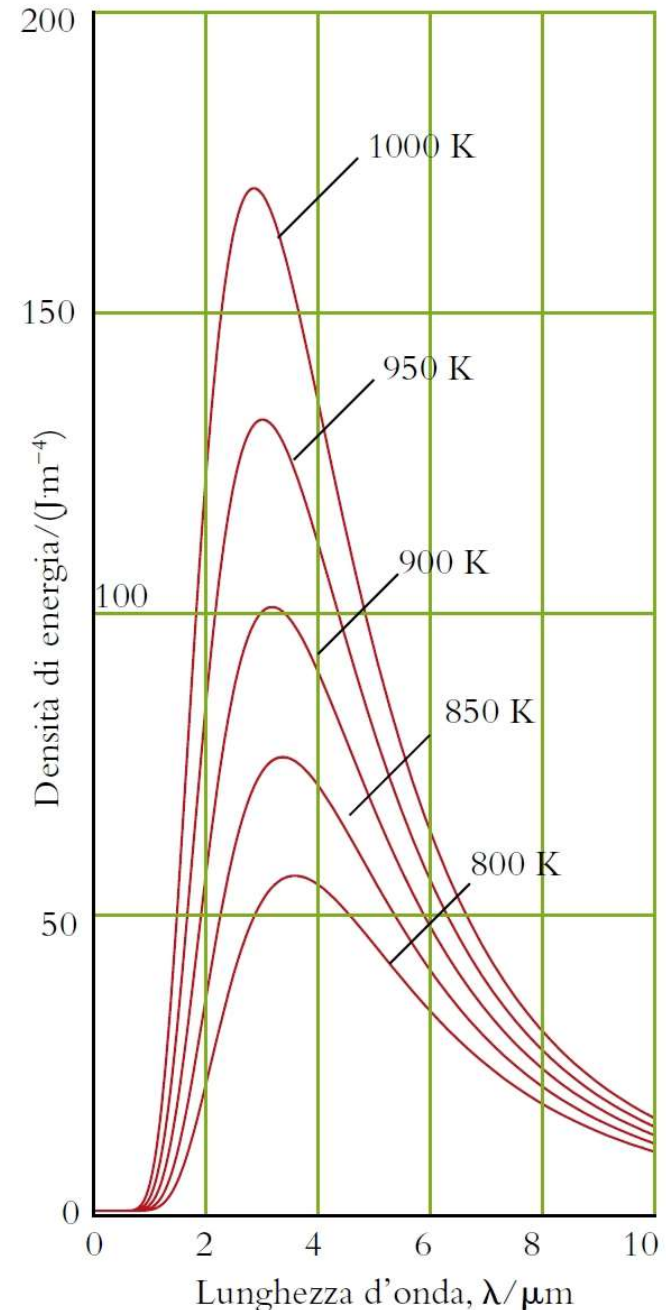
All'aumentare della temperatura aumenta anche la frequenza della radiazione prodotta dal corpo nero:

$$\lambda_{max} = \frac{1}{T}$$

L'emissione però si ferma alla luce ultravioletta.

Catastrofe ultravioletta: brusca riduzione dell'emissione a frequenze di luce dell'UV.

Non era chiaro perché avvenisse la catastrofe ultravioletta, fino a quando...



Quantizzazione dell'energia

Postulato di Max Planck (1900): il corpo nero è costituito da atomi che si comportano come *oscillatori*, ovvero che oscillano ad una frequenza fissa ed emettono radiazione elettromagnetica.

In questo modo Planck vede lo spettro elettromagnetico non come continuo, ma come formato da quantità discrete di energia, dipendente dalla frequenza dell'oscillatore:

$$E = h\nu$$

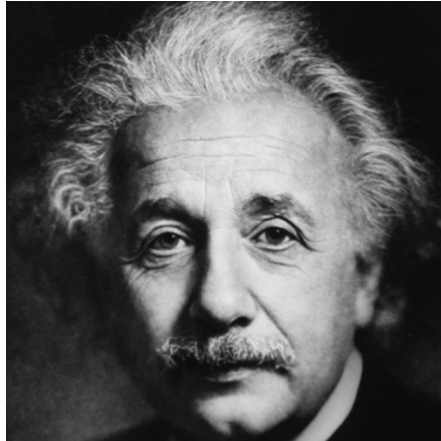
dove $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ è la costante di Planck.



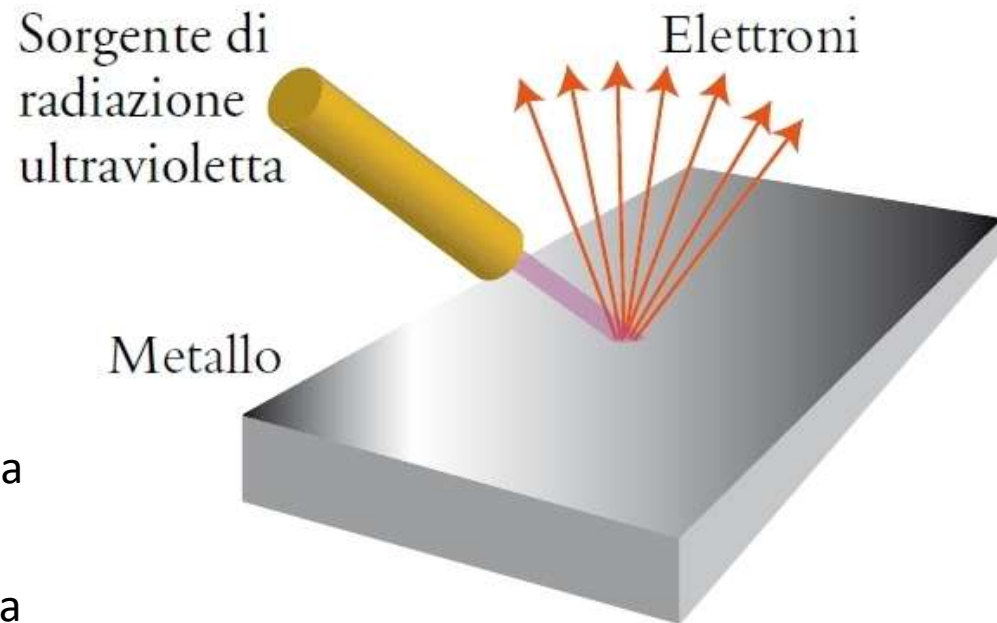
Attraverso la formula di Planck, l'energia è quantizzata.

Il corpo nero è costituito da molti oscillatori, di frequenze variabili: alcuni oscillano ad frequenza alta ed emettono radiazione di pari frequenza, altri hanno frequenza bassa, ma la maggior parte ha una frequenza intermedia. La quantizzazione dell'energia di Planck permette di spiegare la catastrofe ultravioletta osservata studiando la radiazione di corpo nero: ci sono meno atomi che oscillano a frequenze proprie dell'UV.

Effetto fotoelettrico

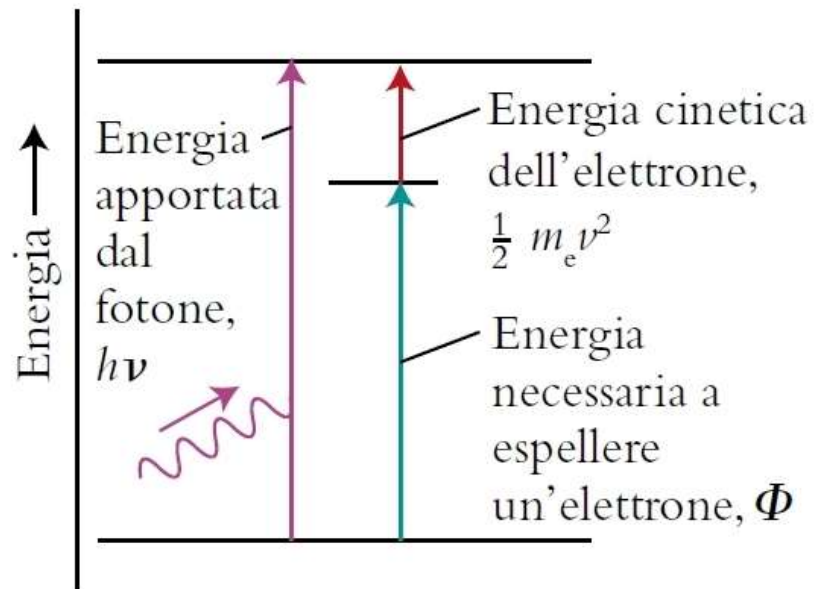


Albert Einstein (1905) studia un altro fenomeno: l'effetto fotoelettrico, cioè l'emissione di elettroni da un metallo colpito da una radiazione elettromagnetica.



L'emissione avviene *solo* se la radiazione ha una frequenza superiore ad un certo valore soglia. Se la frequenza è inferiore, non si ha alcun fenomeno, nemmeno utilizzando una radiazione di elevata intensità.

Prendendo spunto da Planck, Einstein propose un modello in cui la radiazione è vista come **particella** di una certa energia, calcolata dalla formula di Planck.



Einstein propone che, per far emettere un elettrone al metallo, l'energia della «particella di radiazione», il **fotone**, debba essere maggiore di quella necessaria a rimuovere l'elettrone dal metallo (Φ). La differenza, l'energia in più, viene trasferita all'elettrone come energia cinetica.

L'intensità della radiazione dipende dal numero di fotoni, non dall'energia degli stessi.

Per spiegare l'effetto fotoelettrico, Einstein dovette avvalersi di una descrizione della luce diversa da quella tradizionale, che descrive la luce come un'onda di energia (Maxwell). La descrizione tradizionale è ancora necessaria per spiegare fenomeni come la diffrazione.

Fotone: particella priva di carica, priva di massa, ma portatrice di energia.

Natura dualistica della radiazione elettromagnetica: ONDA e PARTICELLA.

La radiazione è un fenomeno molto complesso, non siamo capaci di descriverlo se non attraverso 2 diversi modelli: l'onda e la particella.

Spettri atomici

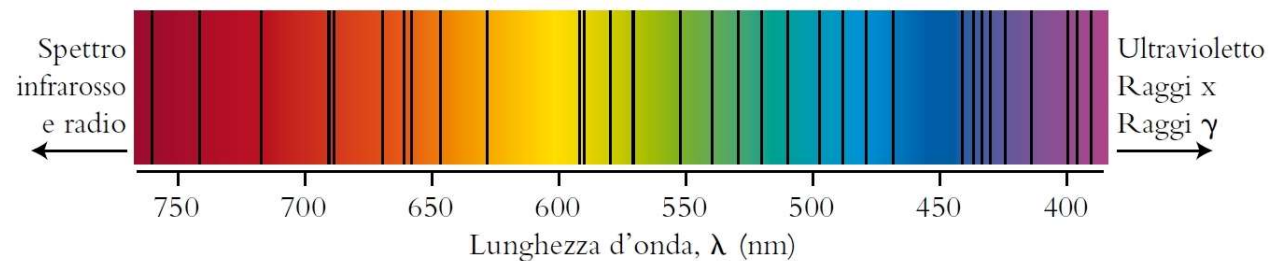
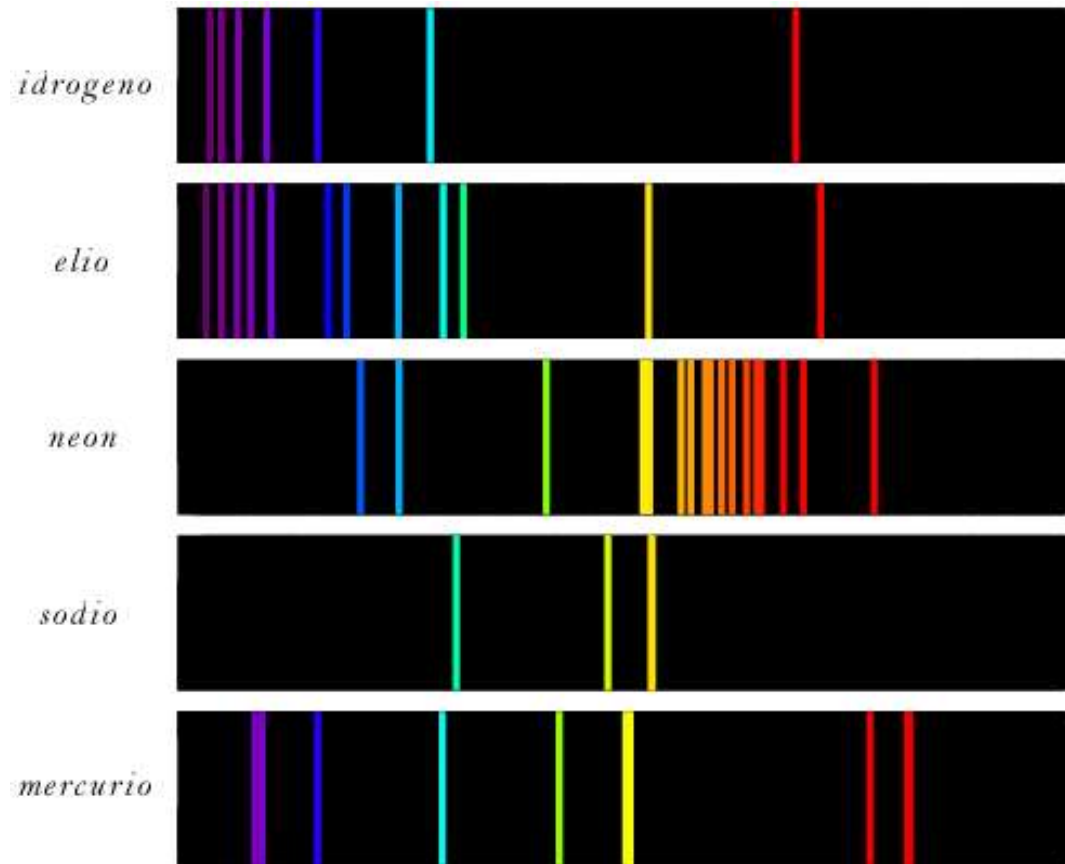
Esperimento: scarica elettrica in un tubo chiuso riempito con una piccola quantità di gas.

La radiazione prodotta dal gas non è continua, ma avviene solo a particolari lunghezze d'onda, che sono diverse per diversi gas.

Equazione proposta per predire la lunghezza d'onda delle righe:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{con } n > 2$$

(R = costante di Rydberg)



Spettro di assorbimento atomico

Modello atomico di Bohr



Il modello atomico di Niels Bohr (1885-1962) spiegava la presenza di righe negli spettri:

Bohr ipotizzò che gli atomi del gas abbiano **livelli energetici quantizzati**. A partire dal modello atomico planetario (Rutherford), Bohr propose che solo alcune orbite siano possibili, mentre altre non sono permesse. (Modello in contrasto con la fisica classica!!)

L'energia di un'orbita può essere calcolata come:

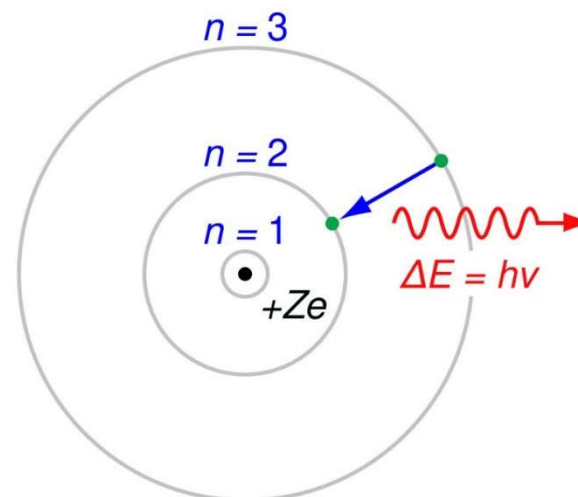
$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

L'emissione avviene quando un elettrone passa da un'orbita con n maggiore ad una con n minore.

L'assorbimento avviene per il passaggio opposto.

Il valore n è il **numero quantico principale**, che può assumere solo valori interi, $n > 0$.

Per l'atomo di idrogeno, il valore di $n = 1$ individua lo **stato fondamentale**, per $n > 1$ si hanno stati eccitati.

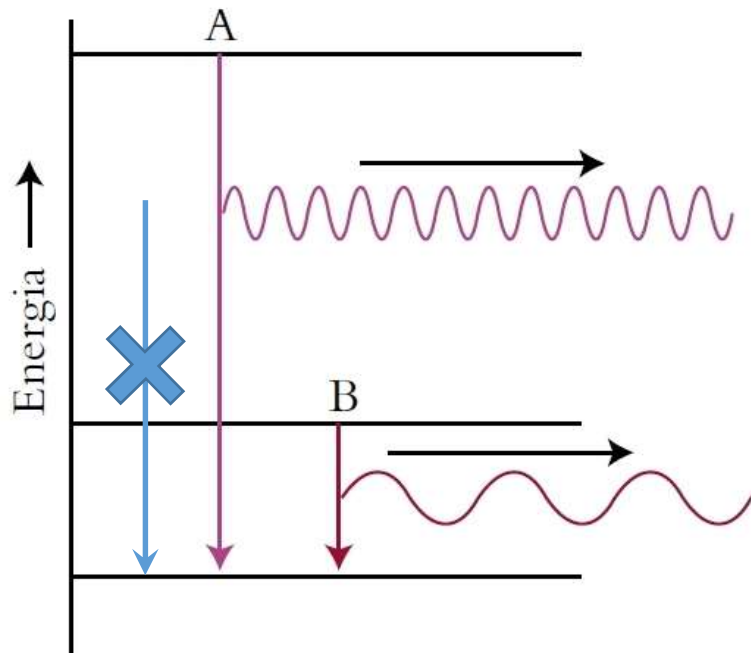


$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

Il segno negativo dell'energia calcolata da Bohr indica che l'elettrone è più stabile quando è legato ad un nucleo per formare un atomo. L'energia può essere calcolata facilmente per atomi idrogenoidi (monoelettronici, H, He⁺, Li⁺⁺), per atomi polielettronici è più complicato.

All'aumentare di n aumenta la distanza dell'atomo dal nucleo e aumenta anche l'energia del livello. Il valore di energia tende a zero solo per n che tende a ∞ .

L'energia di un fotone emesso è esattamente pari alla differenza tra i livelli energetici coinvolti nella transizione.



$$\Delta E = E_{finale} - E_{iniziale}$$

$$\Delta E = -Rhc \left(\frac{1}{n_{finale}^2} - \frac{1}{n_{iniziale}^2} \right)$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = -R \left(\frac{1}{n_{finale}^2} - \frac{1}{n_{iniziale}^2} \right)$$

(Simile alla forma empirica individuata da Rydberg)

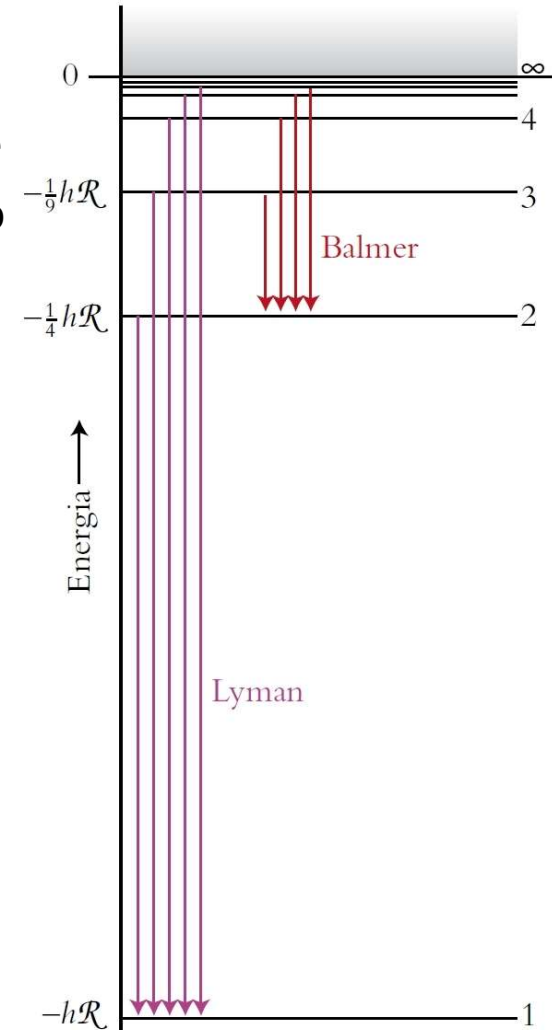
Considerando i valori relativi alla differenza di energia, è possibile calcolare il valore della frequenza delle diverse righe dello spettro di emissione. Infatti, l'energia del fotone emesso deve essere pari alla differenza di energia tra i livelli energetici, da cui si ricava:

$$\nu = \frac{E_{iniziale} - E_{finale}}{h}$$



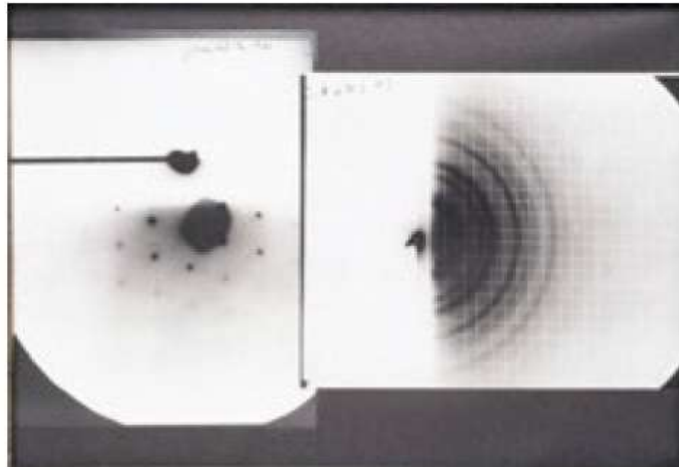
In base al valore dell'energia, Bohr fu in grado di calcolare anche il valore del raggio atomico dell'idrogeno.

Le cose diventano più complicate in presenza di più elettroni, per gli effetti di repulsione tra gli elettroni...



Dualismo onda-particella

Parallelamente al dualismo proposto da Einstein per il fotone (onda e particella), anche l'elettrone venne descritto dal fisico Louis Victor de Broglie (1924) come un'onda, mentre era stato descritto come particella fino a quel momento.



Gli esperimenti di diffrazione di elettroni da cristalli (Davisson e Germer, 1927) confermarono la predizione di De Broglie.

De Broglie calcolò la lunghezza d'onda di un elettrone di una certa energia: $\lambda = \frac{h}{mv}$

Ma allora che cos'è esattamente un elettrone? L'elettrone è una cosa sola, non è onda o particella. Il problema è nostro: non siamo in grado di definire meglio la natura dell'elettrone (e del fotone) che con 2 modelli diversi. A seconda del tipo di fenomeno, dobbiamo utilizzare un modello diverso.

Principio di indeterminazione di Heisenberg



A differenza di quanto succede per la fisica classica, in cui è possibile una descrizione completa del sistema, Heisenberg (1927) e Bohr conclusero che per la fisica quantistica questo non è possibile: o conosciamo con esattezza la posizione della particella (x), o conosciamo con precisione la sua quantità di moto (p).

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

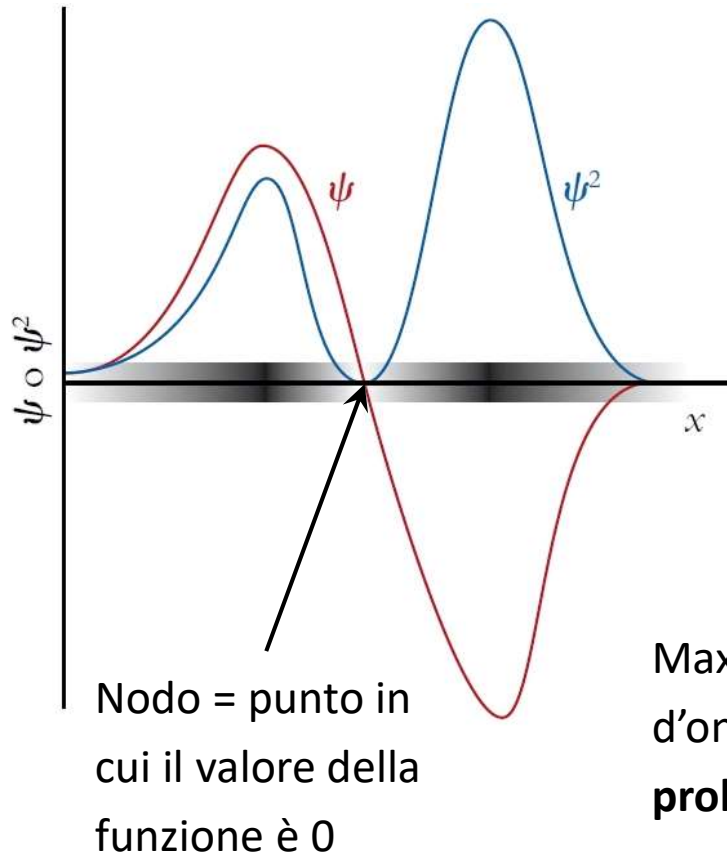
L'incertezza sulla posizione della particella e l'incertezza sulla sua quantità di moto sono (al meglio) inversamente proporzionali.

La quantità di moto ($p = mv$) è una grandezza legata alla descrizione ondulatoria dell'elettrone, essendo secondo la definizione di de Broglie: $\lambda = \frac{h}{p}$

Il principio di indeterminazione mette in contrasto le due descrizioni di onda e particella e le rende alternative.

Funzione d'onda

Considerando la descrizione ondulatoria di de Broglie, Erwin Schrödinger (1927) descrisse l'elettrone attraverso una funzione d'onda, $\psi_n(x)$, dove il valore n è il numero quantico principale. L'elettrone come onda può assumere solo alcune funzioni d'onda, ad una certa energia (quantizzazione).



La funzione d'onda può essere determinata, assieme alla relativa energia, come soluzione dell'equazione di Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$
$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

($V(x)$ potenziale Coulombiano, m massa dell'elettrone, E energia, \hat{H} operatore Hamiltoniano)

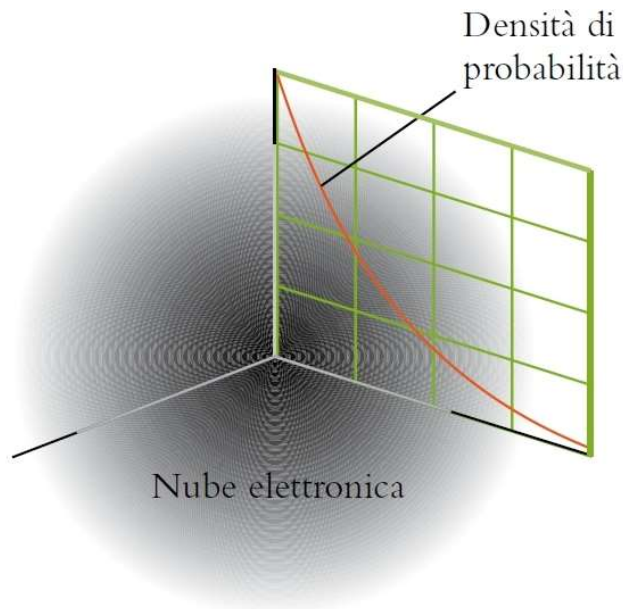
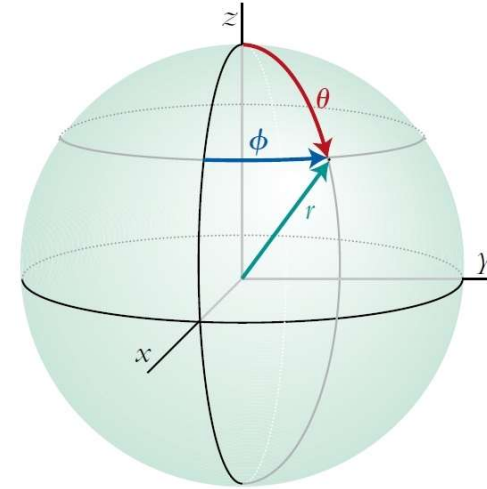
Max Born propose che il quadrato della funzione d'onda, $\psi_n^2(x)$, fosse interpretato come **densità di probabilità** di individuare un elettrone nello spazio.

Orbitali

Le funzioni d'onda soluzioni dell'equazione di Schrödinger sono funzioni complesse che dipendono sia dalla distanza dal nucleo (raggio) che da variabili angolari:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

(r, θ, ϕ) coordinate sferiche polari.



Considerando l'interpretazione probabilistica di Born, la descrizione quantistica dell'atomo non parla più di orbite come nella descrizione di Bohr, ma di orbitali.

Un **orbitale** è definito come una regione di spazio in cui c'è una determinata probabilità di individuare l'elettrone (90%).

La soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno permette di ottenere l'espressione di diverse funzioni d'onda.

In ciascuna funzione d'onda compaiono parametri detti **numeri quantici**:

- **Numero quantico principale, n** : determina l'energia e il livello energetico (guscio) che l'elettrone occupa; determina il raggio (dimensione) dell'orbitale. Intero, positivo ($n > 0$).
- **Numero quantico secondario o angolare, l** : determina il momento angolare della funzione d'onda e quindi la forma dell'orbitale. Per ciascun valore di l si ha un diverso sottolivello. Assume valori interi, $0 \leq l \leq (n - 1)$.
- **Numero quantico magnetico, m_l** : determina l'orientazione dell'orbitale nello spazio. Assume valori interi $-l \leq m_l \leq +l$ (incluso lo 0).

Gli orbitali che hanno la stessa energia si dicono **degeneri**. Per l'atomo di idrogeno, sono degeneri tutti gli orbitali con numero quantico principale (n) uguale. L'energia in questo caso dipende dal **livello (o guscio) energetico**.

Per atomi polielettronici, sono degeneri orbitali con numeri quantici principale e secondario uguali. L'energia in questo caso dipende dal **sottolivello (o sottoguscio)**.

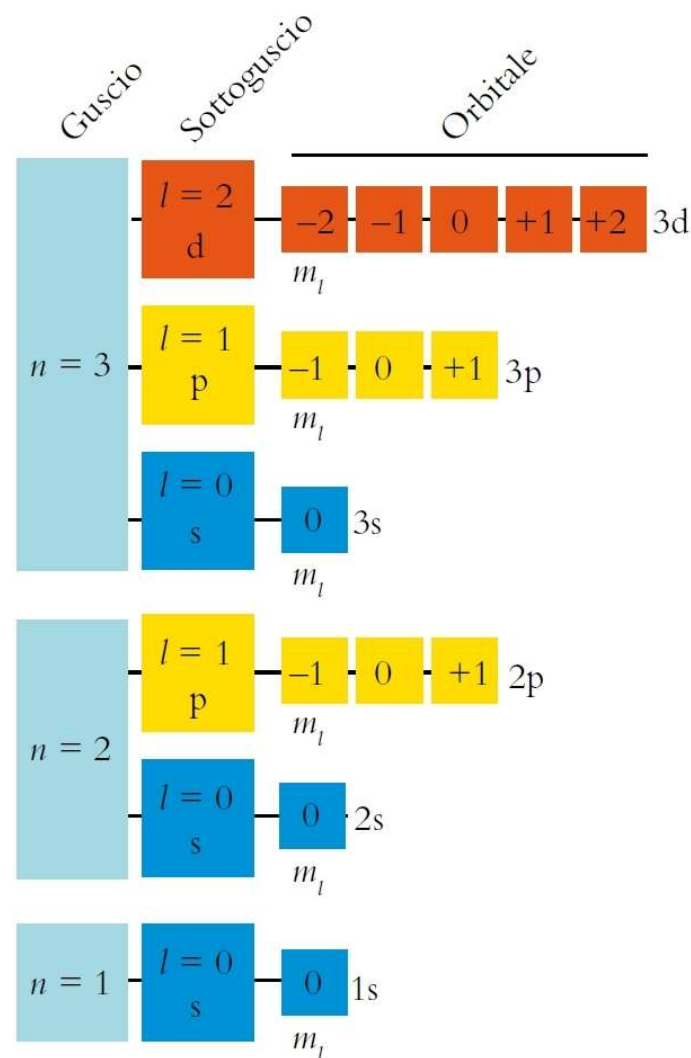
Ciascuna tripletta di numeri quantici (n, l, m_l) identifica un singolo orbitale.

Per il primo livello energetico ($n = 1$) è possibile un solo valore di l , 0. Di conseguenza è possibile un solo valore di m_l . L'unica tripletta di numeri quantici che possiamo scrivere è: ($n = 1, l = 0, m_l = 0$). Il primo livello energetico contiene un solo orbitale.

Per il secondo livello energetico ($n = 2$) sono possibili due valori di l , 0 e 1.

- Per il sottolivello con $l = 0$, è possibile una sola orientazione dell'orbitale: $m_l = 0$.
- Per il sottolivello con $l = 1$, sono possibili tre diverse orientazioni dell'orbitale, con $m_l = -1, m_l = 0$ e $m_l = +1$, rispettivamente.

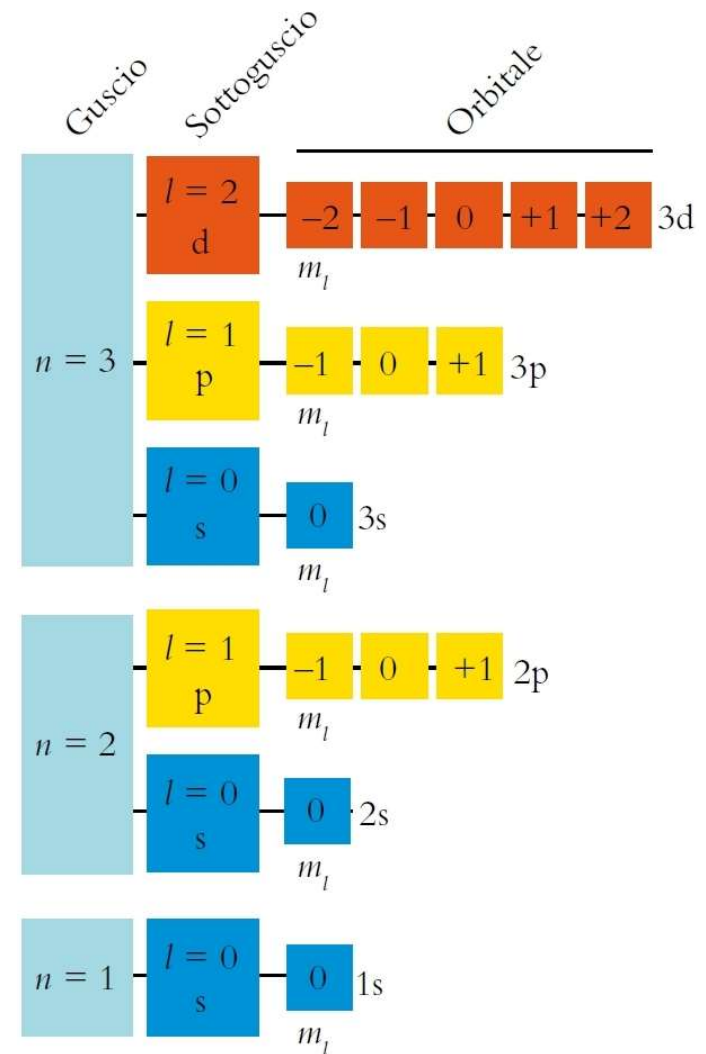
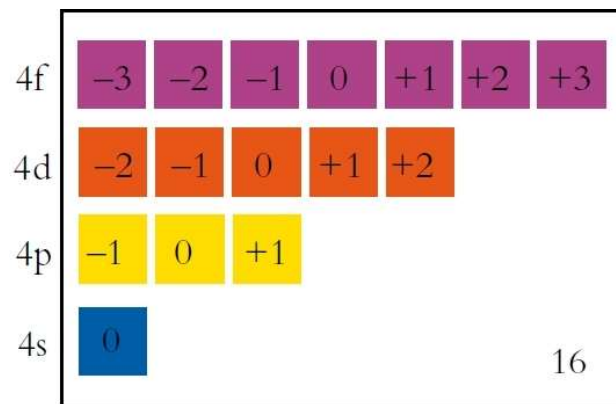
In totale, nel secondo livello energetico sono presenti 4 orbitali.



Per il terzo livello energetico ($n = 3$) sono possibili tre valori di l : 0, 1 e 2.

- Per il sottolivello con $l = 0$, è possibile una sola orientazione dell'orbitale: $m_l = 0$.
- Per il sottolivello con $l = 1$, sono possibili tre diverse orientazioni dell'orbitale, con $m_l = -1$, $m_l = 0$ e $m_l = +1$, rispettivamente.
- Per il sottolivello con $l = 2$, sono possibili cinque diverse orientazioni dell'orbitale, con $m_l = -2$, -1 , 0 , $+1$ e $+2$.

In totale, nel terzo livello energetico sono presenti 9 orbitali.

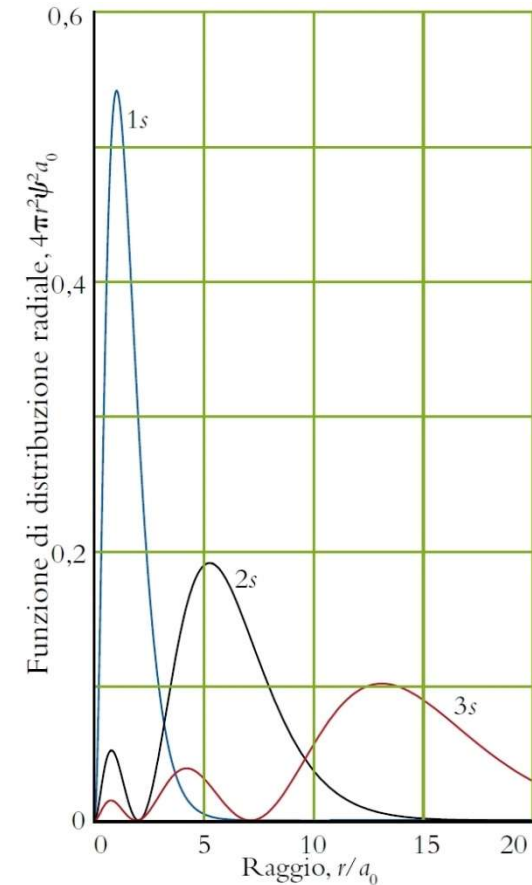
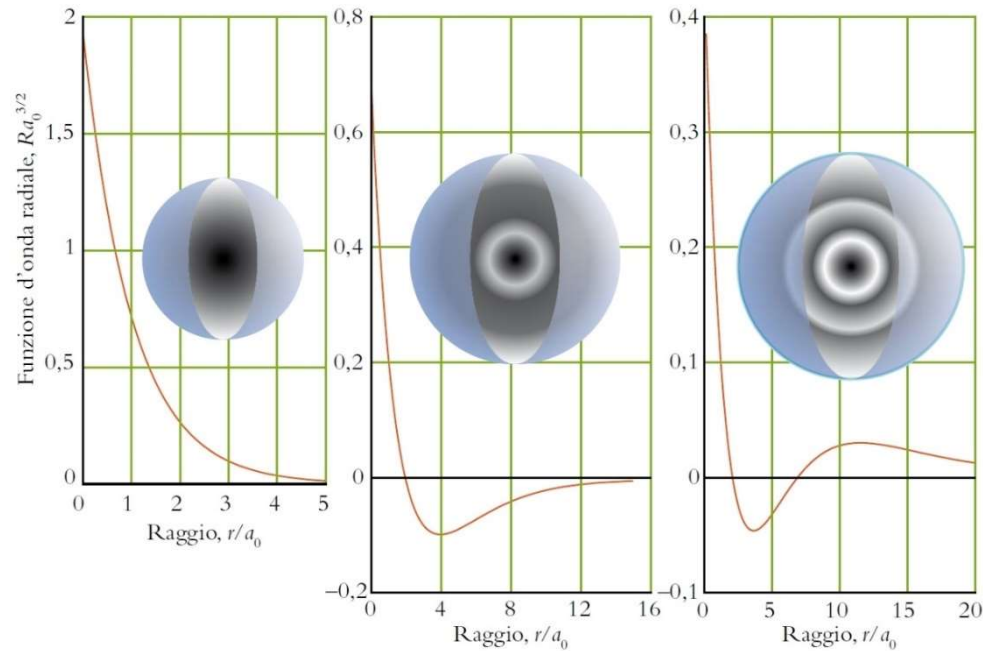


Quiz:

- E' possibile un orbitale con numeri quantici ($n = 2$, $l = 2$, $m_l = 1$)?
- E uno con numeri quantici ($n = 3$, $l = 1$, $m_l = 2$)?
- Quanti orbitali ci sono nel quarto livello?

Orbitali con $l = 0$: orbitali s

All'aumentare del numero quantico principale, la funzione d'onda ha valori massimi ad una distanza maggiore dal nucleo (funzione radiale).



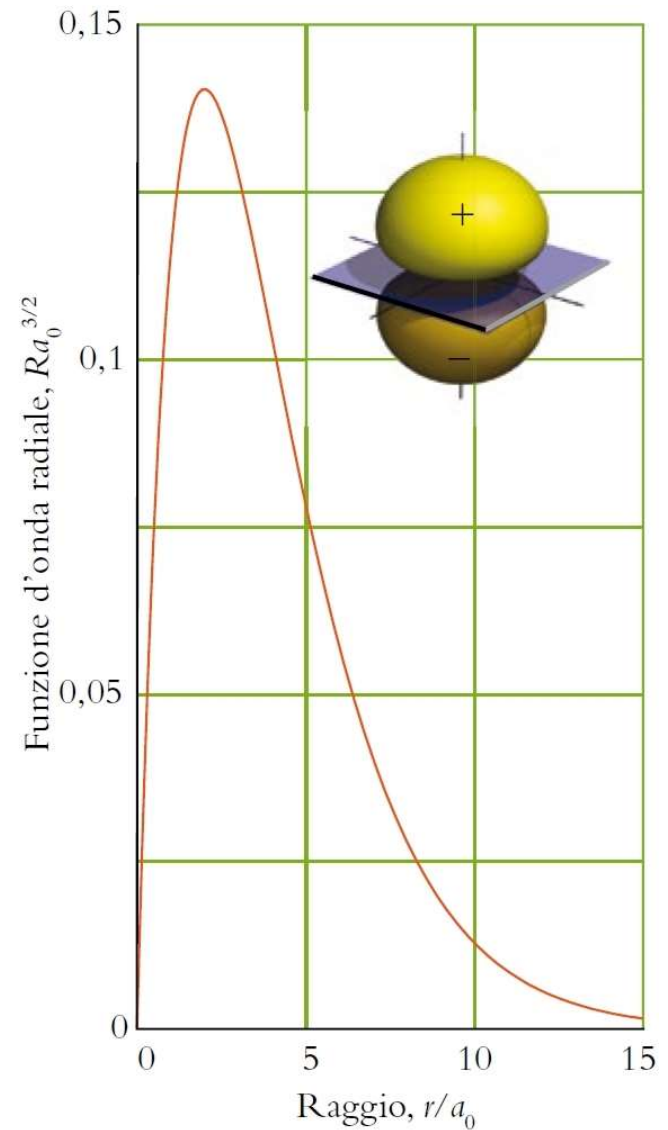
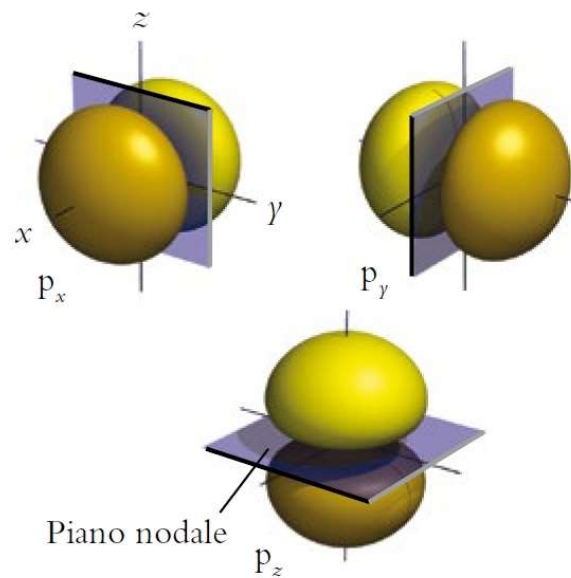
Allo stesso modo, la probabilità di Born ha valori maggiori ad una maggiore distanza dal nucleo, ovvero la dimensione degli orbitali atomici aumenta all'aumentare di n .

Aumenta anche il numero di nodi radiali della funzione, cioè di punti in cui la funzione assume valore zero. Il numero dei nodi radiali è pari a $n - l - 1$.

Orbitali con $l = 1$: orbitali p

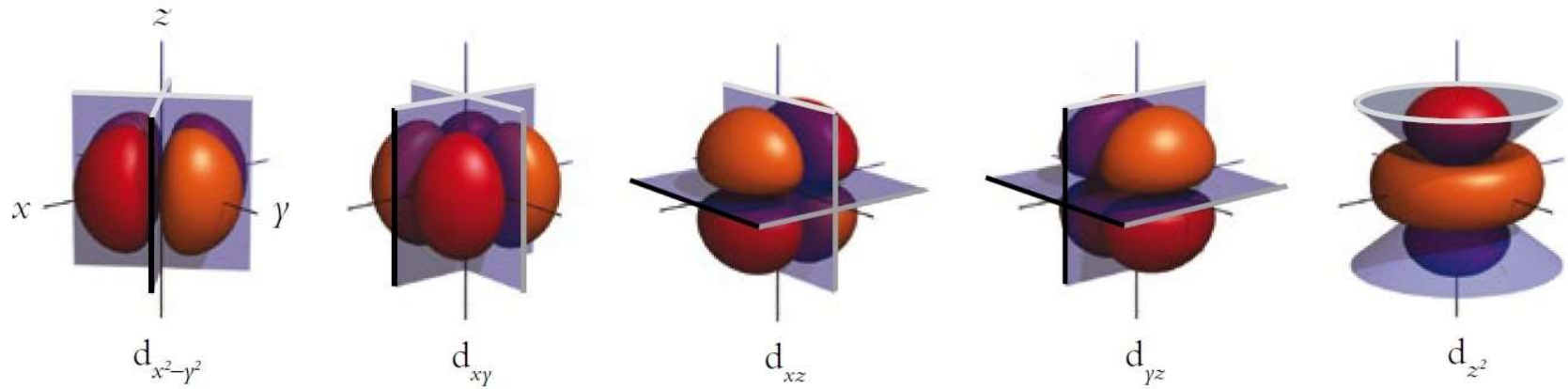
Gli orbitali di tipo p hanno una forma bilobata con un piano nodale che divide i due lobi (nodo angolare).

Gli orbitali p possono assumere 3 diverse orientazioni nello spazio.

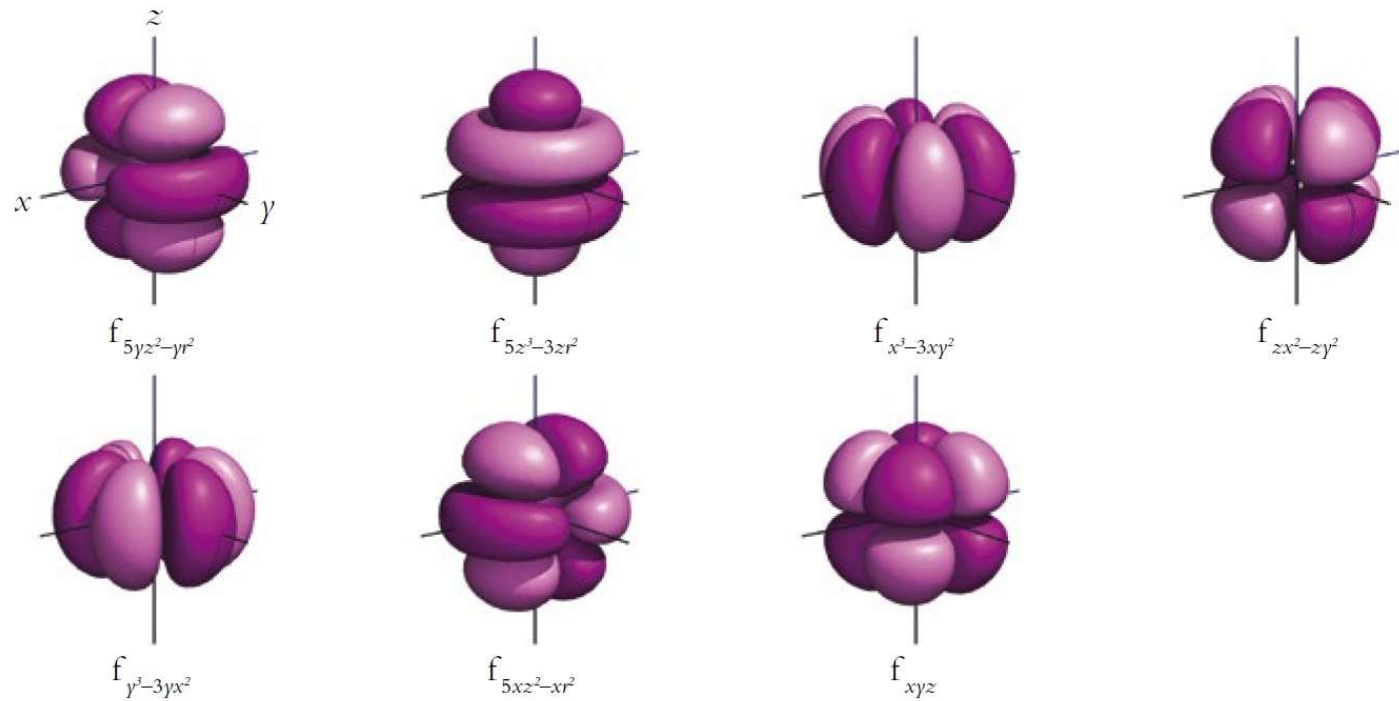


Il numero dei nodi angolari per un orbitale è pari a l . Il numero complessivo dei nodi, radiali e angolari, di un orbitale è pari a $(n-1)$.

Orbitali con $l = 2$: orbitali d



Orbitali con $l = 3$: orbitali f

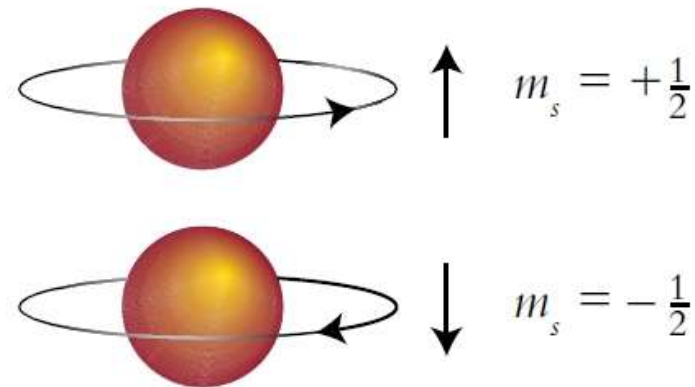


Numero quantico di spin

Per definire la funzione d'onda di ciascun elettrone, è necessario un ulteriore numero quantico, il **numero quantico magnetico di spin m_s** .

Questo numero quantico è stato introdotto quando i fisici Otto Stern e Walther Gerlach si sono accorti che alcuni atomi venivano deviati in direzioni diverse da un campo magnetico non uniforme.

Per spiegare questo comportamento hanno introdotto una nuova proprietà dell'atomo, chiamata **spin**, che può essere rappresentata come la rotazione della particella su se stessa, creando un campo magnetico, che interferisce con i campi magnetici esterni.



Un elettrone può avere un valore di m_s pari a $+1/2$ o pari a $-1/2$.

Se un atomo possiede un numero dispari di elettroni, lo spin complessivo non sarà nullo e gli atomi con diverso spin mostreranno comportamento diverso in presenza di un campo magnetico.