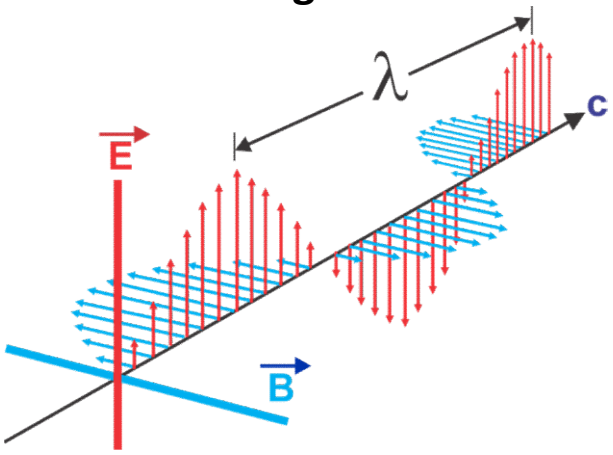
Radiazione elettromagnetica

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):

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



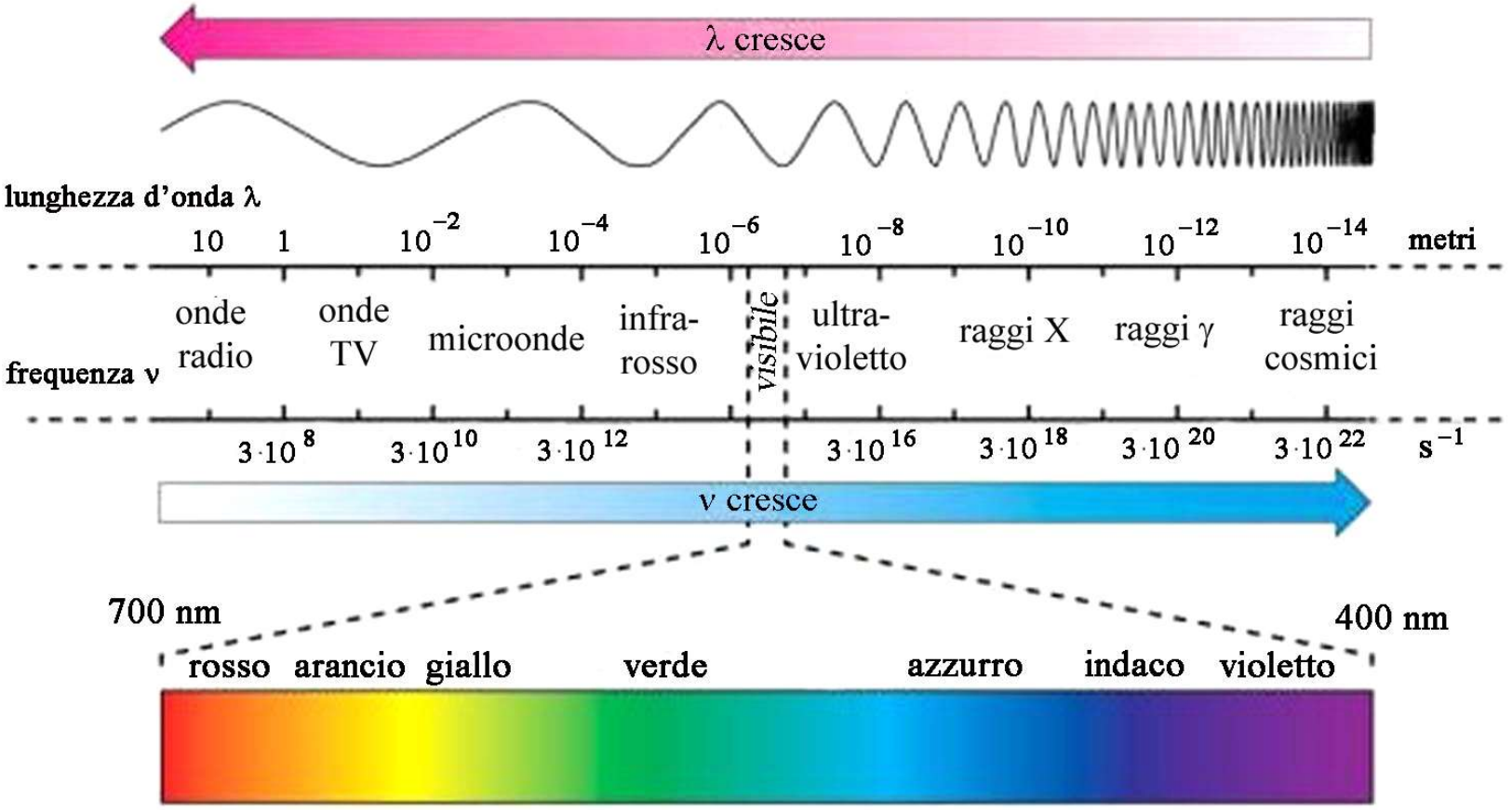
Lunghezza d'onda della radiazione, λ:
distanza tra il massimo dell'onda e il massimo successivo. Unità di misura della lunghezza (m, cm, nm, Å...).
Frequenza della radiazione, ν: il numero di massimi che passano per un punto per unità di tempo. Unità di misura: s^{-1}, Hz.
Ampiezza dell'onda: altezza del massimo dell'onda.
Intensità della radiazione: proporzionale al quadrato dell'ampiezza.

Lunghezza d'onda e frequenza sono legate alla **velocità** dell'onda: $\boldsymbol{v = \lambda \cdot \upsilon}$

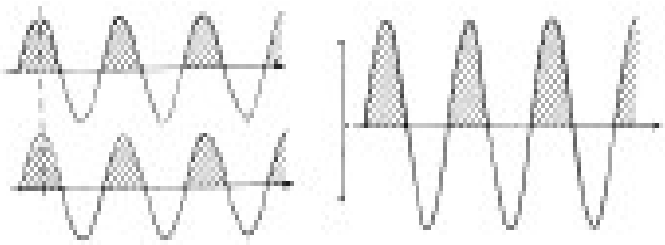
La radiazione elettromagnetica si propaga nel vuoto ad una velocità costante:

***Velocità della luce nel vuoto: c* = 3.00·10^8 m/s.**

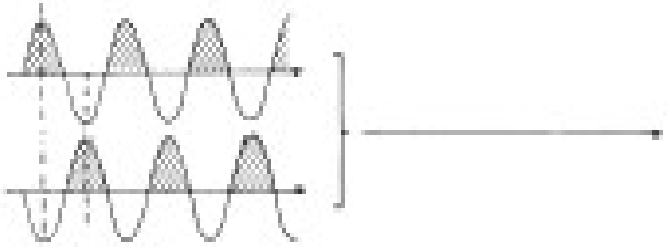
A seconda della lunghezza d'onda, la luce ha caratteristiche diverse:



Interferenza costruttiva



Interferenza distruttiva



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.*

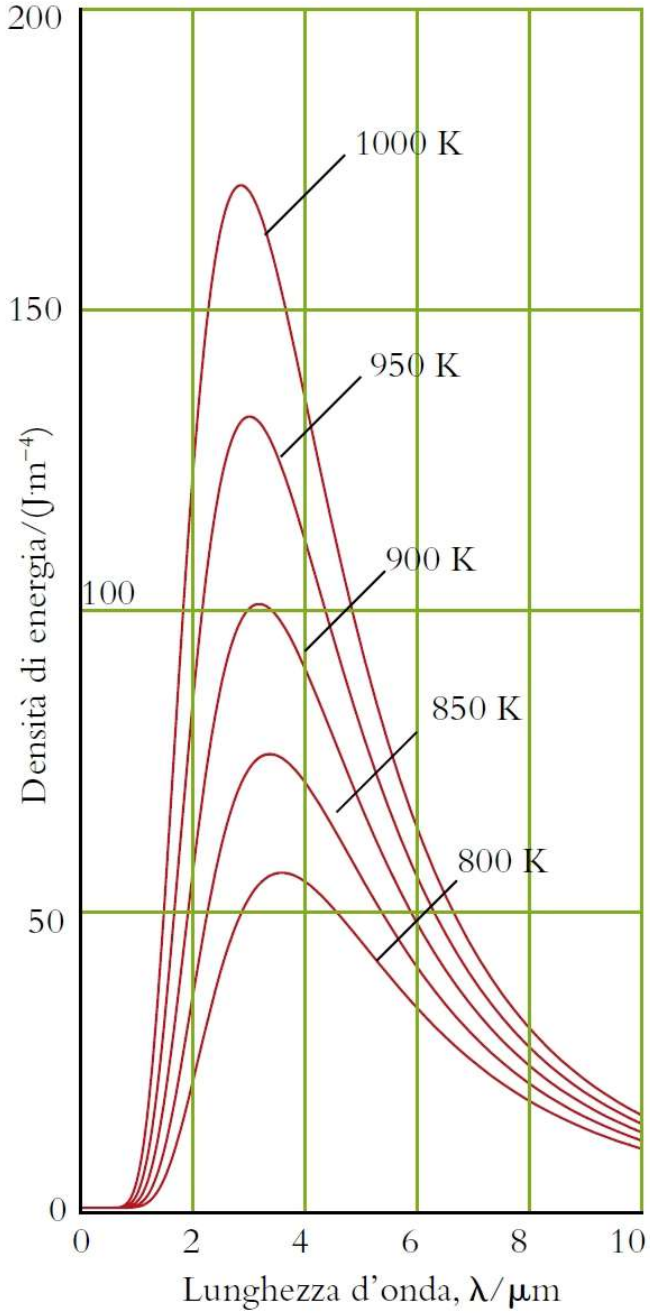
$$I \propto T^4$$

All'aumentare della temperatura aumenta anche la frequenza della radiazione prodotta dal corpo nero: $\nu_{max} \propto T$ $\lambda_{max} = \frac{1}{T}$

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

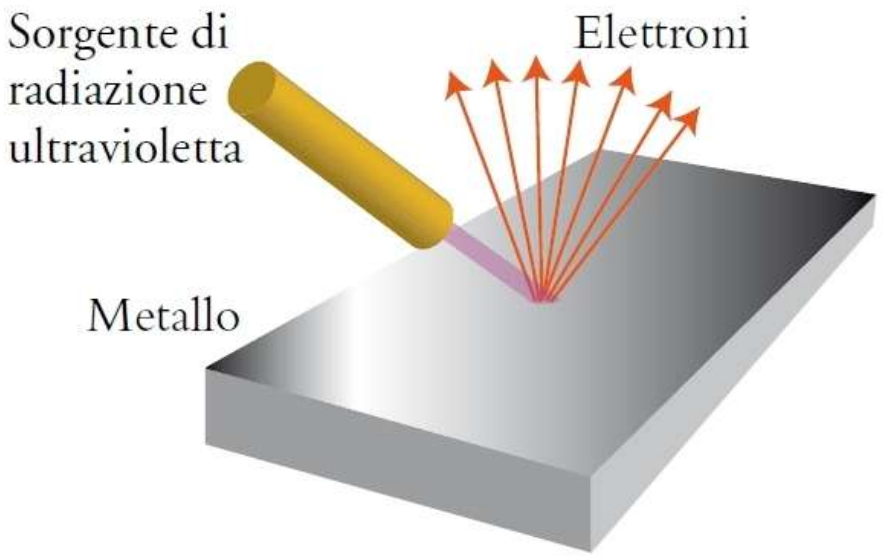
Attraverso la formula di Planck, l'energia è quantizzata.

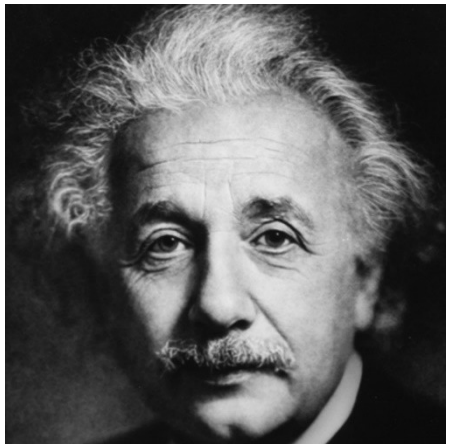
Il corpo nero è costituito da molti oscillatori, di frequenze variabili: alcuni oscillano ad frequenza alta ed emettono radiazione di pari frequenza, altri hanno frequenza bassa, ma la maggior parte ha una frequenza intermedia. La quantizzazione dell'energia di Planck permette di spiegare la catastrofe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

Effetto fotoelettrico

L'effetto fotoelettrico è l'emissione di elettroni da un metallo colpito da una radiazione elettromagnetica.

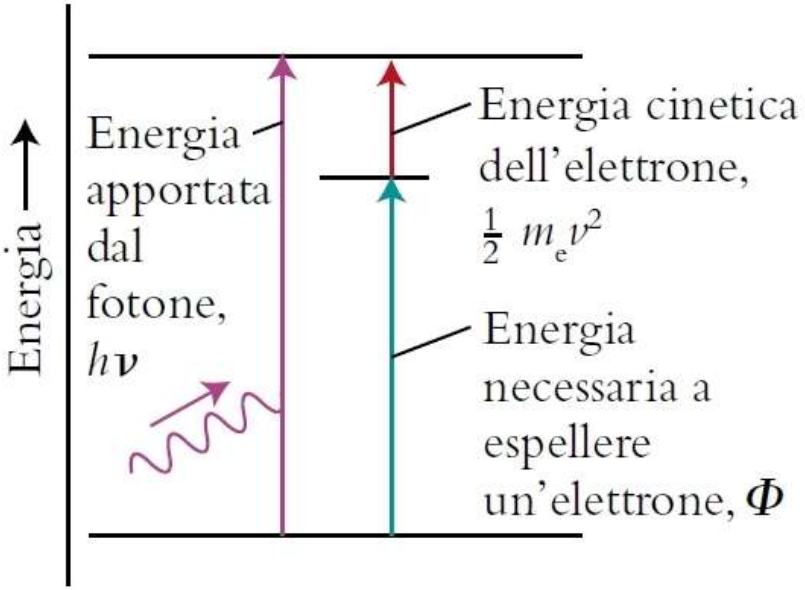
Avviene solo se la luce supera una certa frequenza; non avviene con luce a bassa frequenza (es. infrarosso), anche se ad elevata intensistà. **Perché?**





Prendendo spunto da Planck, Albert Einstein (1905) propone un modello in cui la radiazione è vista come **particella** di una certa energia, calcolata dalla formula di Planck. La particella prenderà il nome di **fotone**.

L'intensità della radiazione dipende dal numero di particelle, non dall'energia della radiazione.



Nella spiegazione di Einstein, per far emettere un elettrone al metallo, l'energia del **fotone** deve 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.

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

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). Il modello ondulatorio è ancora necessario per spiegare fenomeni come la diffrazione e l'interferenza.

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

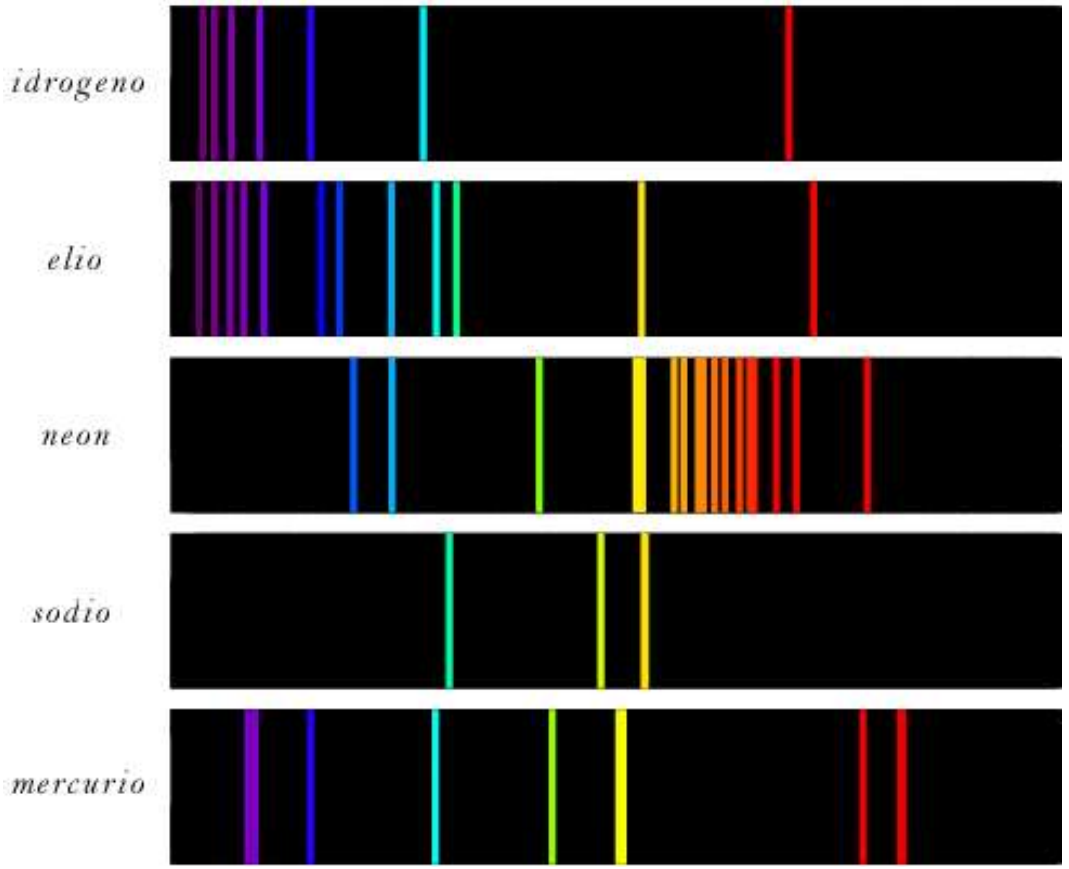
Esperimento: scarica elettrica in un tubo chiuso riempito con una piccola quantità di gas.

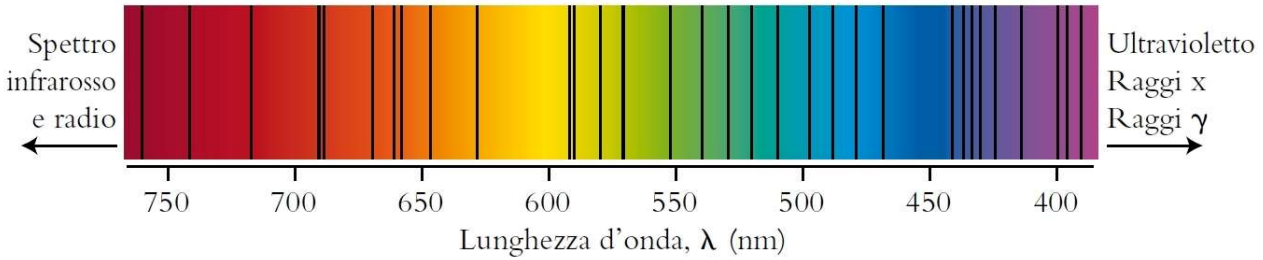
La radiazione prodotta dal gas non è continua, ma avviene solo a particolari lunghezze d'onda, che sono diverse per diversi gas.

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

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

(R = costante di Rydberg)





Spettro di assorbimento atomico

Modello atomico di Bohr



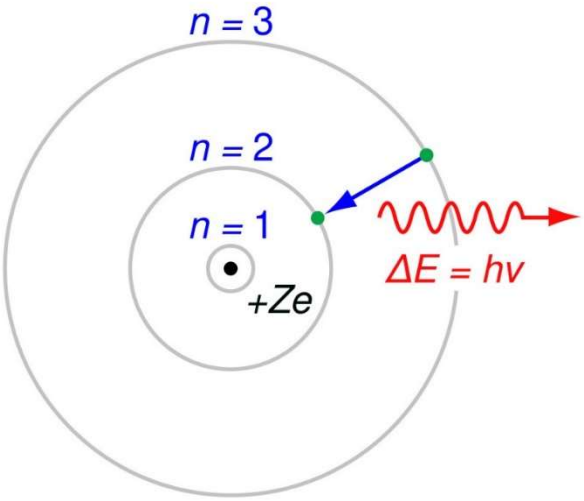
Il modello atomico di Niels Bohr (1885-1962) per spiegare la presenza di righe negli spettri, basato sui postulati:

(1) Solo alcune orbite stazionarie sono possibili per gli elettroni attorno al nucleo (**livelli energetici quantizzati**);

(2) L'elettrone assorbe o emette energia quando passa da un'orbita all'altra.

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.

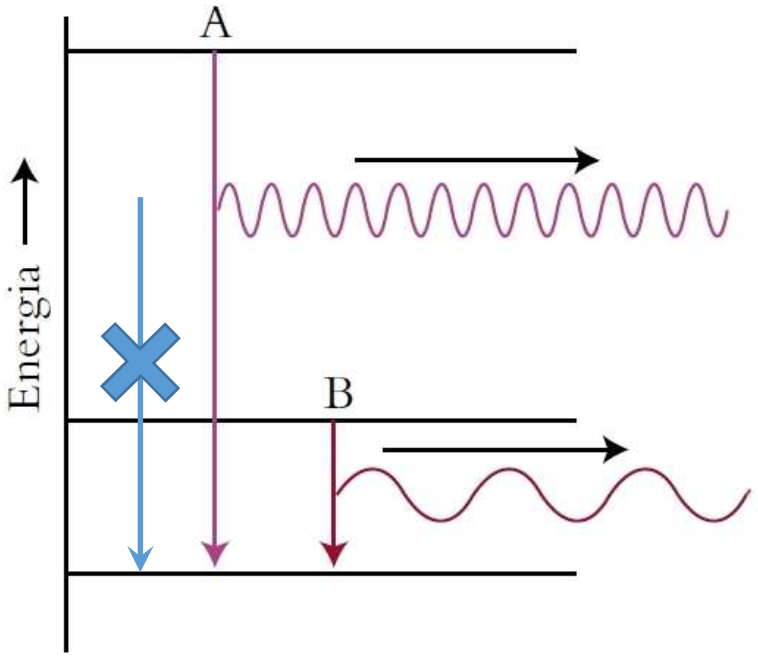
In base al valore dell'energia, Bohr fu in grado di calcolare anche il valore del raggio atomico dell'idrogeno.

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

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 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.



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

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

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

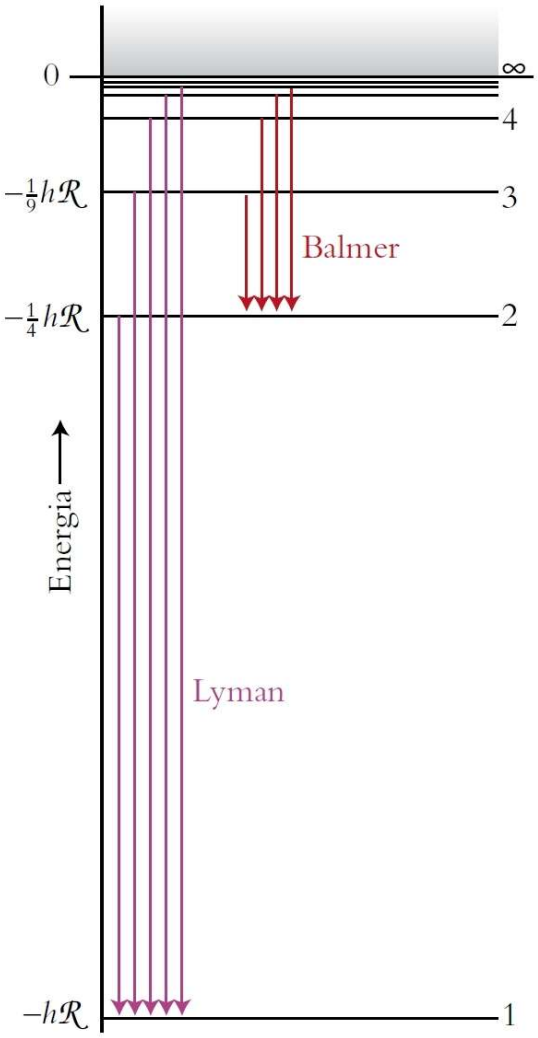
$$\frac{1}{\lambda} = -R\left(\frac{1}{n^2_{finale}} - \frac{1}{n^2_{iniziale}}\right)$$

(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:

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





Stato fondamentale: stato in cui l'energia è minima, cioè in cui n è il più basso possibile. Per l'atomo di idrogeno, il valore di *n* = 1 individua lo stato fondamentale.

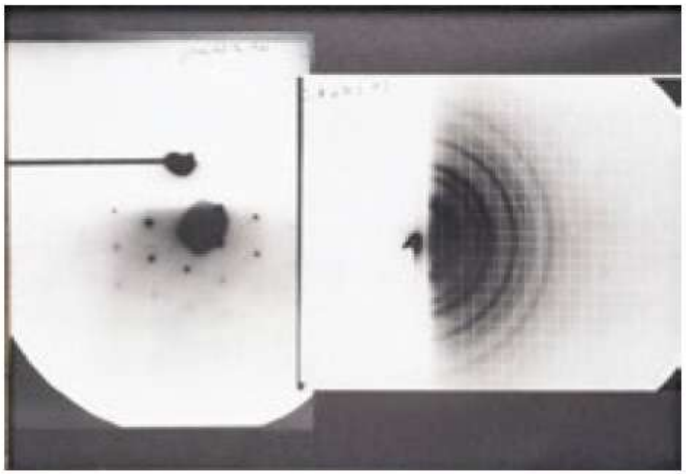
Stato eccitato: qualsiasi stato con valori di energia superiori a minimo. Per l'atomo di idrogeno, gli stati eccitati hanno *n* > 1.

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

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 inversamente proporzionali e il loro prodotto è (al meglio) pari ad una costante.

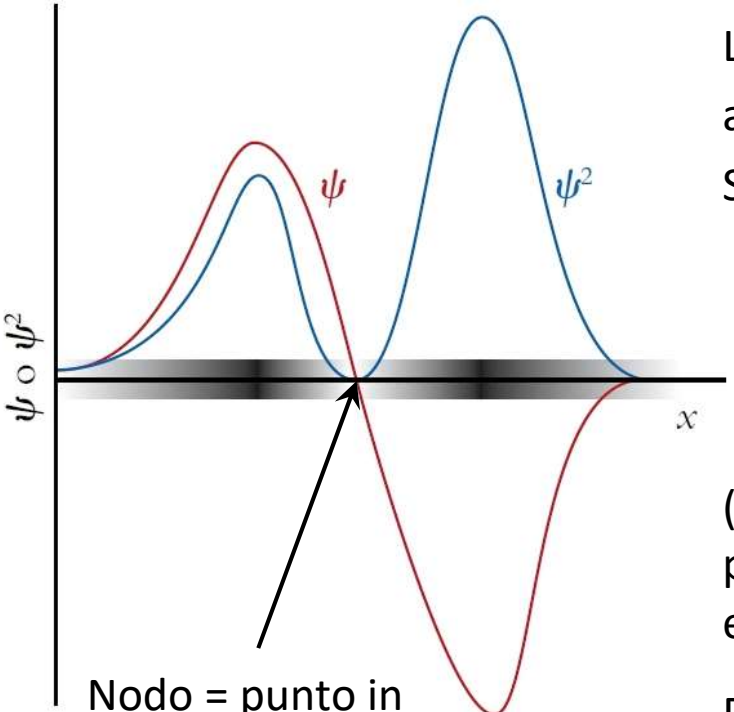
La quantità di moto ($p = mv$) è una grandezza legata alla descrizione ondulatoria dell'elettrone, essendo secondo la definizione di de Broglie: $\lambda = \frac{h}{p}$

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

Funzione d'onda



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



Nodo = punto in cui il valore della funzione è 0

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

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

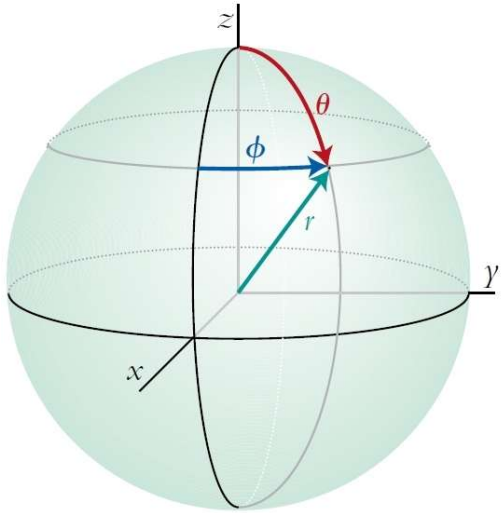
$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

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

Dell'equazione di Schrödinger, si possono calcolare le **funzioni d'onda** soluzioni dell'equazione (infinite!) e la loro **energia**.

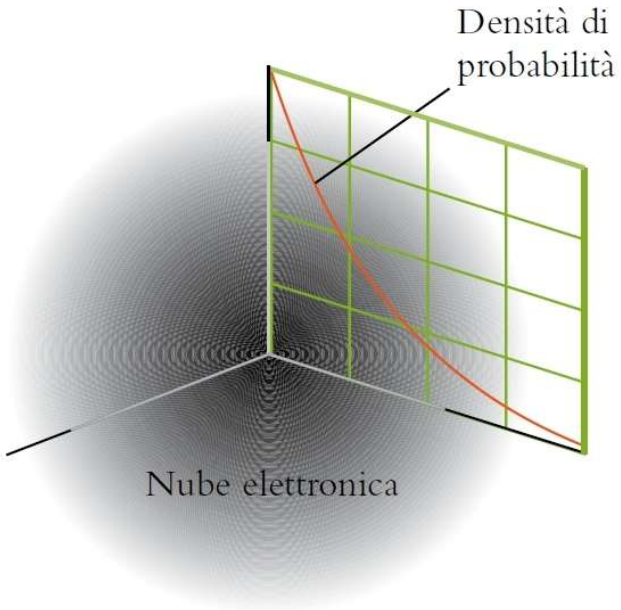
Orbitali

Le funzioni d'onda di Schrödinger sono funzioni tridimensionali che dipendono sia dalla distanza dal nucleo che dalla posizione angolare.



Per descrivere la funzione, possiamo passare alle coordinate sferiche polari, (r, θ, ϕ):

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



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.

Considerando l'interpretazione probabillistica di Born, non parliamo 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%).

L'equazione di Schrödinger ha soluzioni esatte solo per l'atomo di idrogeno e gli atomi idrogenoidi (= con un solo elettrone). Le funzioni d'onda soluzione contengono 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).

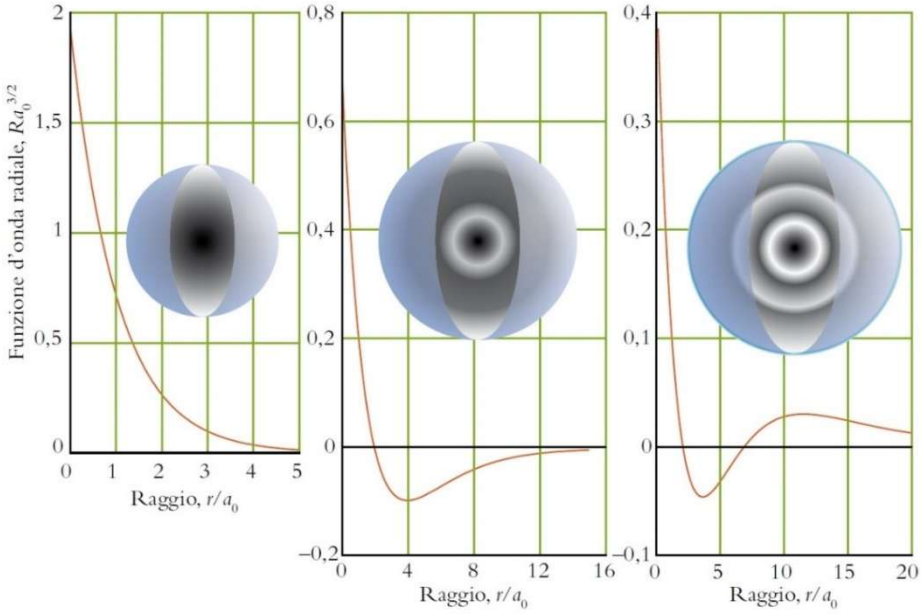
Gli orbitali che hanno la stessa energia si dicono **degeneri**.

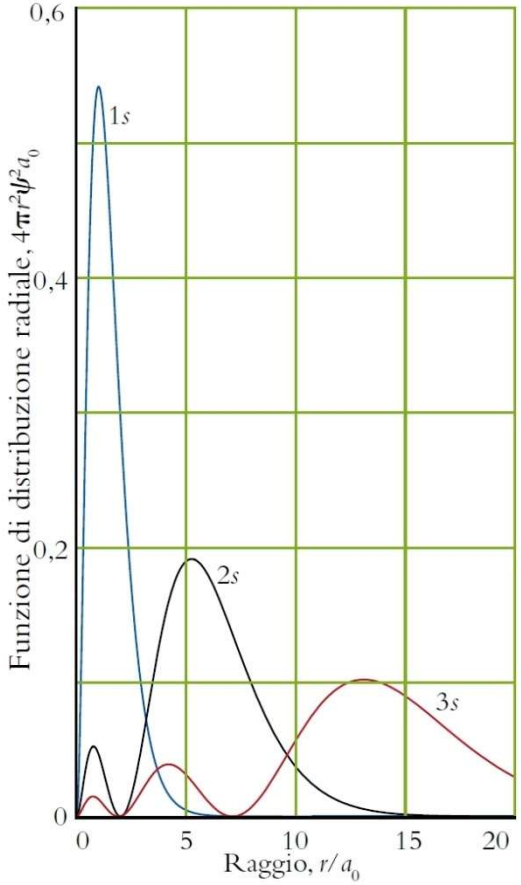
Per l'atomo di idrogeno, sono degeneri tutti gli orbitali con numero quantico principale (*n*) uguale. L'energia in questo caso dipende solo dal **livello (o guscio) energetico**, ovvero dal numero quantico principale.

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

Orbitali con l = 0: orbitali s

All'aumentare di n, la funzione d'onda ha valori massimi ad una distanza maggiore dal nucleo (funzione radiale, $R(r)$).





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.*

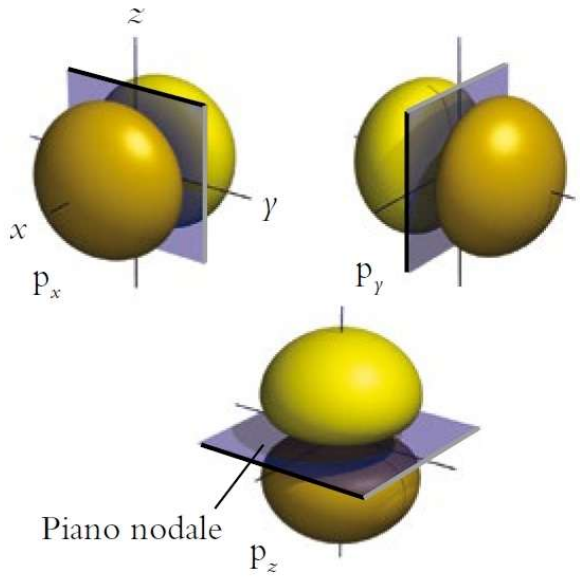
Aumenta anche il numero di **nodi** della funzione, cioè di punti in cui la funzione assume valore zero. Il numero dei nodi radiali (=nodi di $R(r)$) è pari a $n - l - 1$.

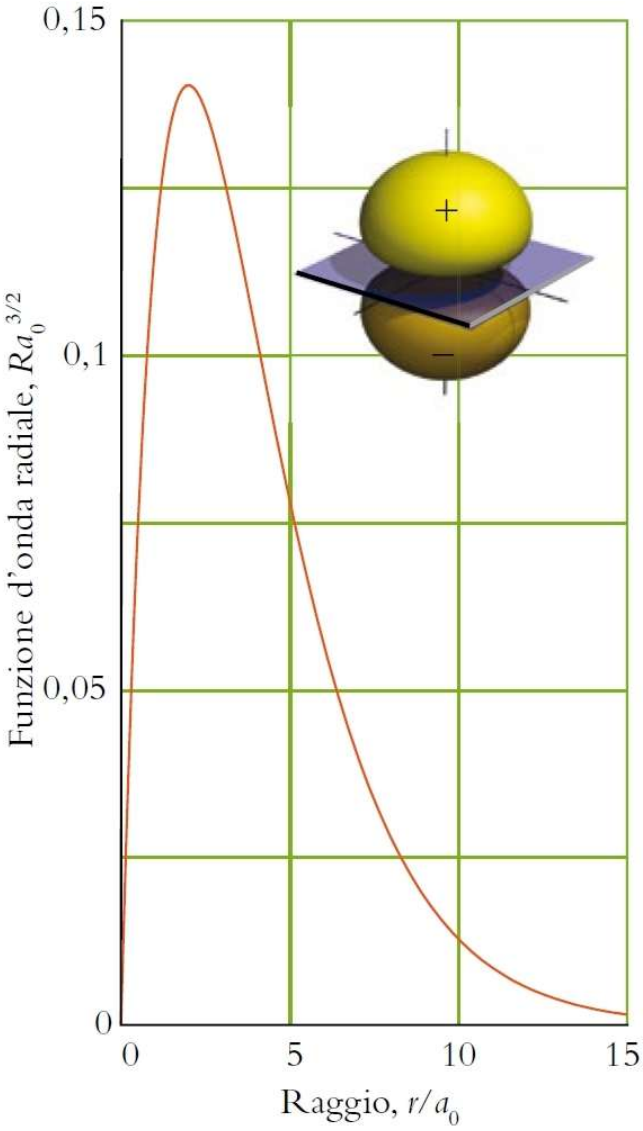
Per $l = 0$, la parte angolare della funzione ($Y(\theta, \phi)$) è costante, quindi la simmetria degli orbitali s è sferica.

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.

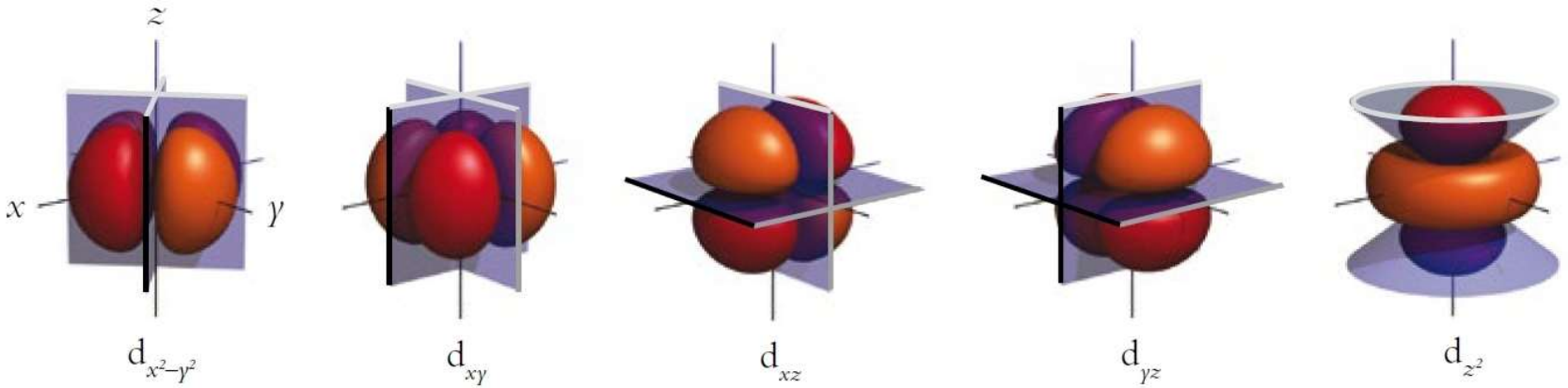




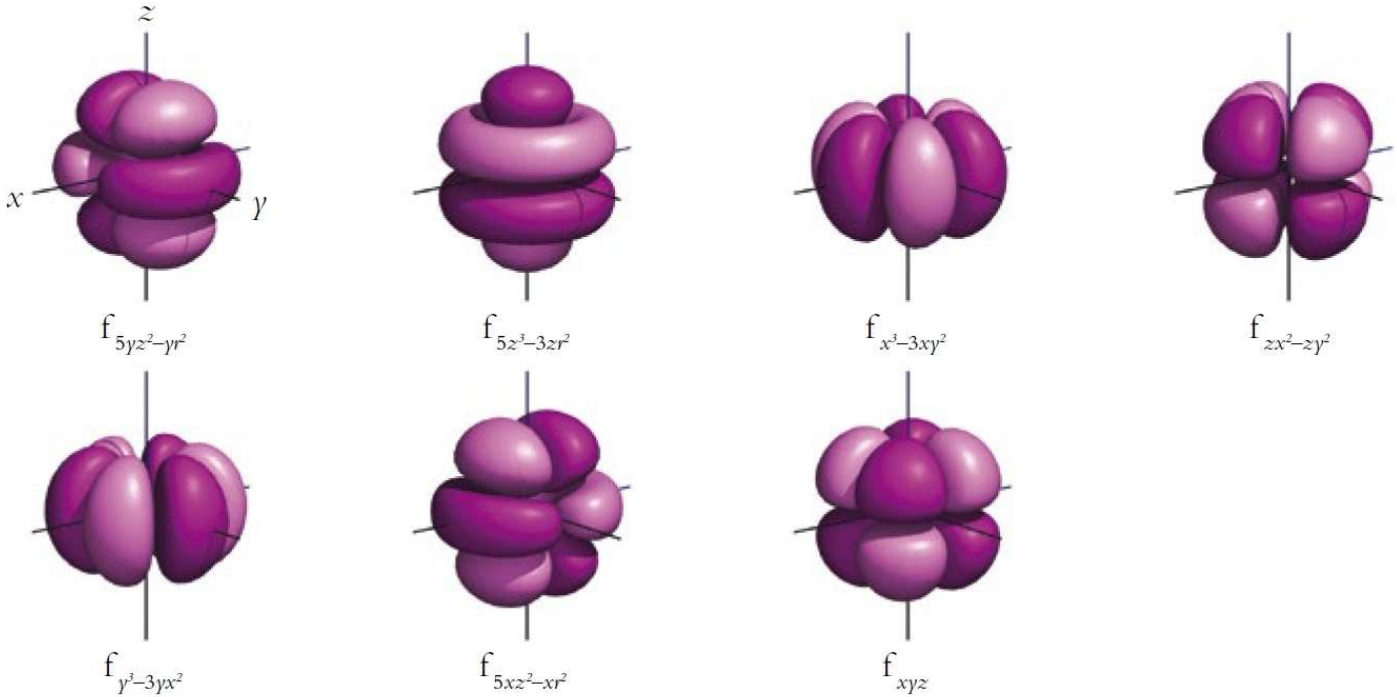
Il numero dei nodi angolari per un orbitale è pari a l.

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



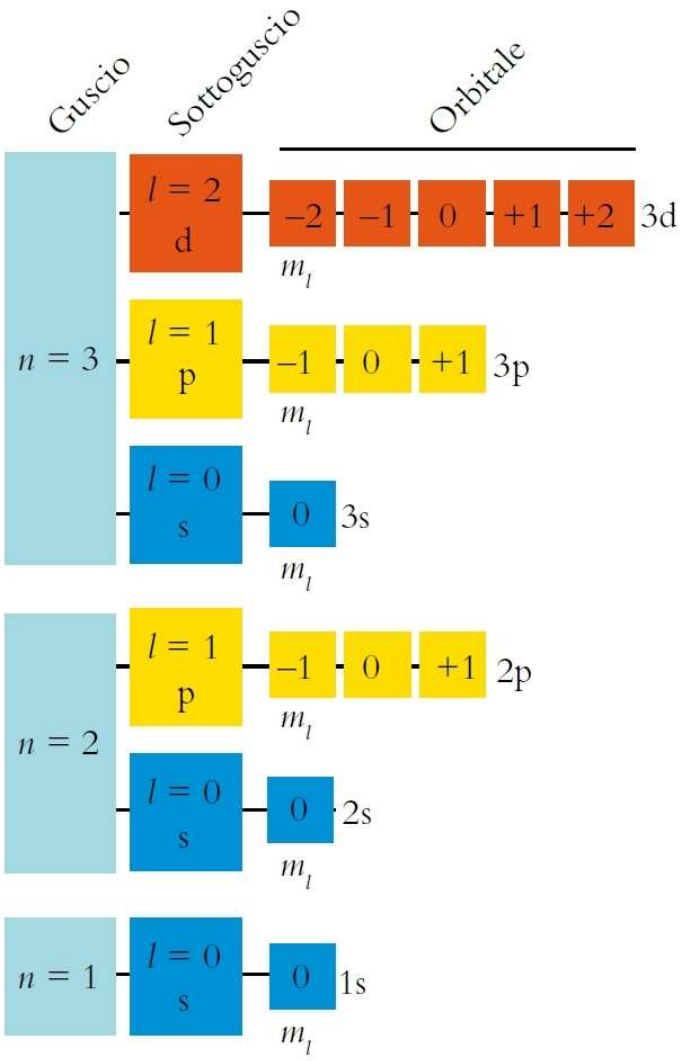
Ciascuna tripletta di numeri quantici (n, l, m_l) identifica un singolo orbitale.

<u>Per il primo livello energetico</u> (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.

<u>Per il secondo livello energetico</u> (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.

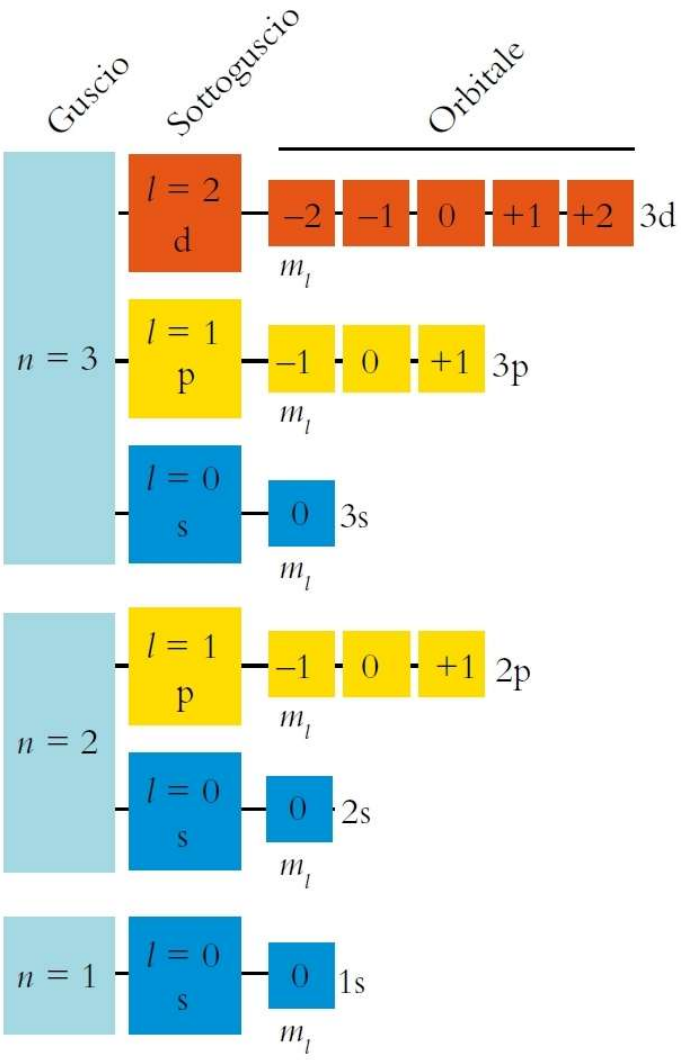
In totale, nel secondo livello energetico sono presenti 4 orbitali.

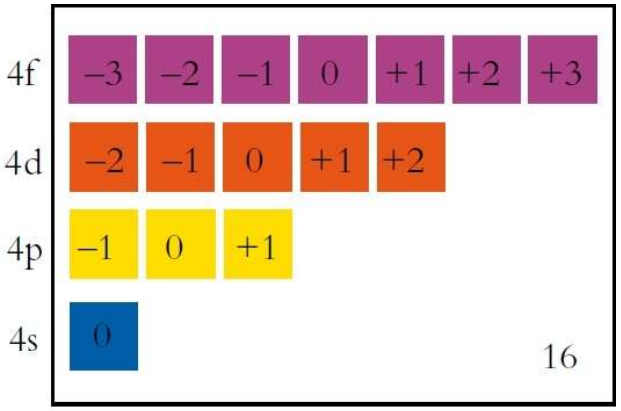


Per il terzo livello energetico (*n* = 3) sono possibili tre valori di *l*: 0, 1 e 2.

- 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:

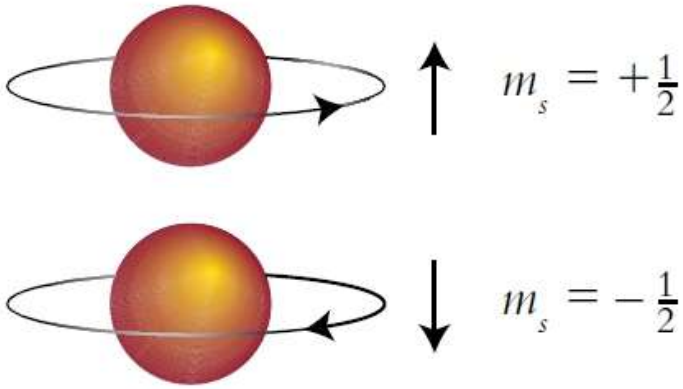
- E' possibile un orbitale con numeri quantici (n = 2, l = 2, $m_l = 1$)?
- E uno con numeri quantici (n = 3, l = 1, $m_l = 2$)?
- Quanti orbitali ci sono nel quarto livello?

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 quantistica intrinseca dell'elettrone, chiamata **spin**. Lo spin dell'elettrone genera 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.