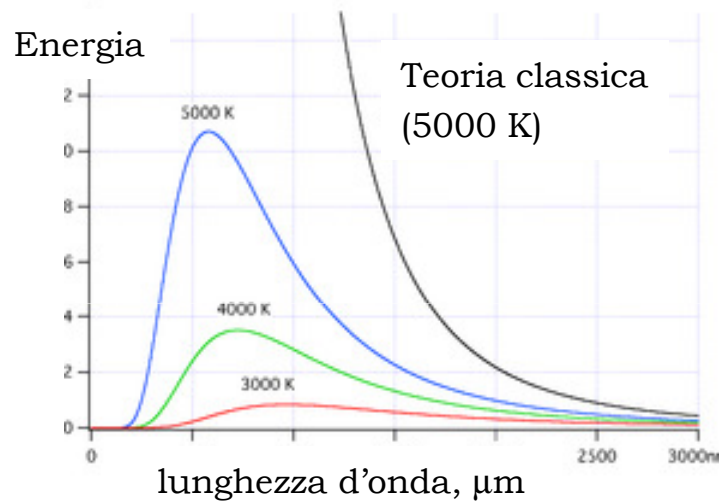


L'Equazione di Planck (1900)



Spettro di emissione di un corpo riscaldato

Sperimentalmente si osserva che un corpo riscaldato emette radiazione la cui intensità e lunghezza d'onda del massimo dell'emissione (λ_{max}) dipendono dalla temperatura: al crescere della temperatura, λ_{max} decresce. Il fenomeno non può essere spiegato mediante la fisica classica, che prevede uno spettro di radiazione senza massimo, tale che l'energia della radiazione tende all'infinito per λ tendente a zero, risultato noto come 'catastrofe dell'ultravioletto'.

Planck propose che l'emissione di energia da parte di un corpo caldo non avvenisse in modo continuo, bensì per quantità discrete (quanti) di energia E , legate alla frequenza ν della radiazione (assorbita o emessa) dall'equazione universalmente nota come equazione di Planck:

$$\mathbf{E = h \nu}$$

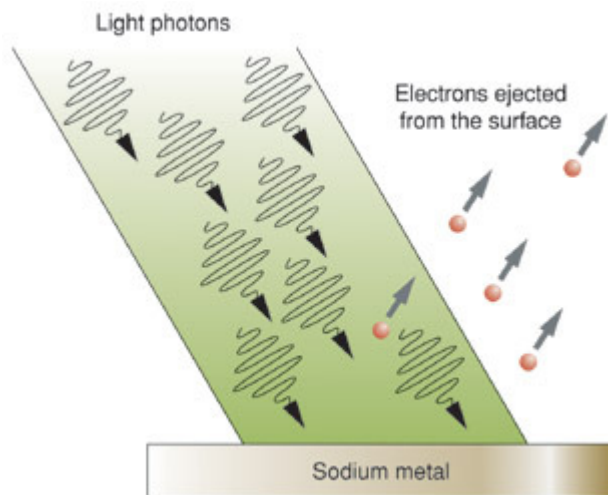
$$h = \text{costante di Planck} = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

L'intuizione di Plank si dimostrò corretta e gli valse il Premio Nobel per la fisica nel 1917.

La teoria sviluppatasi dal lavoro preliminare di Planck prende il nome di teoria quantistica.

Si noti che il concetto di quantizzazione dell'energia è valido anche a livello macroscopico, anche se non apprezzabile: dato il valore molto piccolo di h , un quanto di energia ha impatto apprezzabile solo a livello atomico.

L'Effetto Fotoelettrico: una Prova della Quantizzazione dell'Energia



Quando la radiazione elettromagnetica colpisce un metallo, questo *può* emettere elettroni.

L'emissione avviene solo se la radiazione incidente ha una frequenza superiore a un valore minimo, specifico per ogni metallo. Se ha frequenza inferiore al valore minimo, non si osserva alcuna emissione.

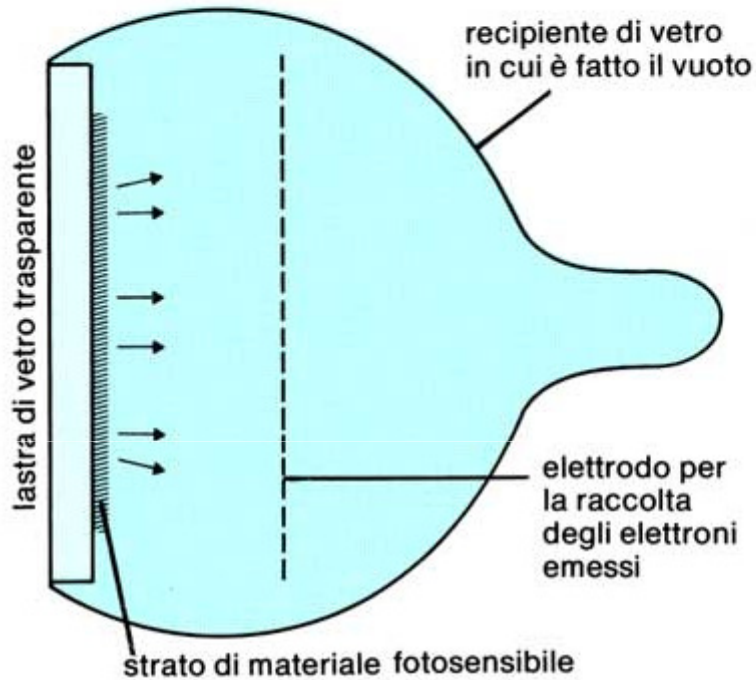
Se ha frequenza almeno uguale a tale valore minimo, l'intensità dell'emissione è funzione dell'intensità della radiazione incidente.

Einstein propose che la luce possedesse non solo proprietà ondulatorie, ma anche corpuscolari, *i.e.* alcuni suoi fenomeni fossero descrivibili ammettendo che fosse composta di particelle prive di massa, i fotoni, in grado di veicolare e scambiare energia.

Einstein spiegò dunque l'effetto fotoelettrico come interazione tra elettroni e fotoni regolata dall'equazione di Planck: l'energia degli elettroni è quantizzata e solo quando la radiazione incidente fornisce quanti di energia pari a quelli necessari a espellerli, si verifica espulsione.



L'Effetto Fotoelettrico e...le Cellule Fotoelettriche



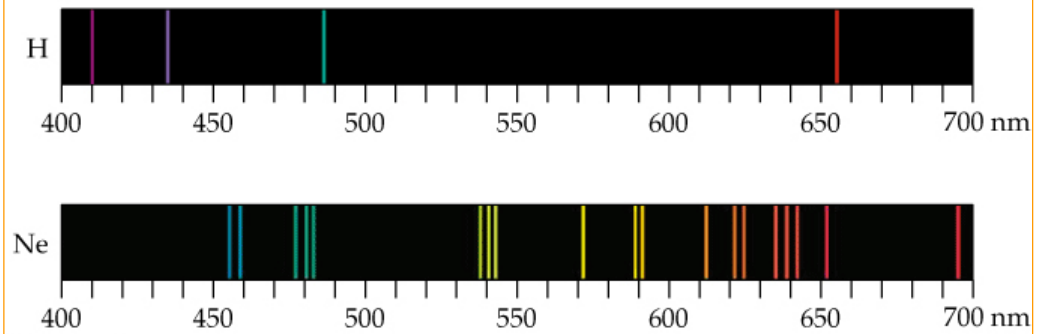
Un sottile strato di ossido di cesio, che è caratterizzato da un'intensa emissione elettronica anche per la luce visibile, è depositato su un elettrodo, che costituisce il catodo di un diodo. Quando l'ossido di cesio viene colpito dalla luce si ottiene passaggio di corrente elettrica.

Quanto descritto corrisponde essenzialmente allo schema di una 'cellula fotoelettrica', una valvola in grado di condurre corrente solo quando il catodo è irraggiato dalla luce.

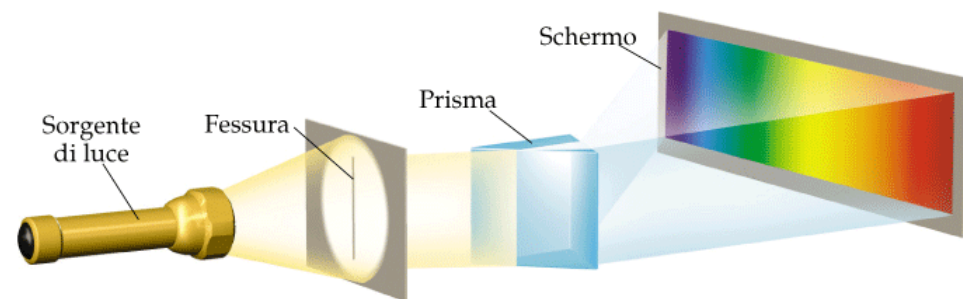
Gli Spettri a Righe degli Atomi I



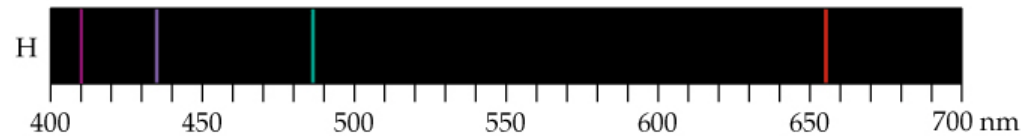
Applicando una scarica elettrica di un dato potenziale, elementi diversi, in fase gassosa, emettono radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda (*i.e.* di colore) diverso: cfr. neon (a sinistra) e idrogeno (a destra). Le lampade a vapori di neon hanno colore diverso da quelle a vapori di sodio. Perché?



Scomponendo la radiazione emessa da un elemento in fase gassosa, si ottiene uno spettro a righe, non già continuo, come quello emesso dal sole o da una lampadina.



Gli Spettri a Righe degli Atomi II



Ogni elemento ha uno spettro a righe caratteristico

Sperimentalmente, prima Balmer, poi Rydberg, contribuirono a razionalizzare le frequenze ν delle righe di emissione dell'idrogeno secondo la relazione:

$$\nu = R_H [1/2^2 - 1/n^2]$$

$n > 2$, R_H = costante di Rydberg = $1,0974 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

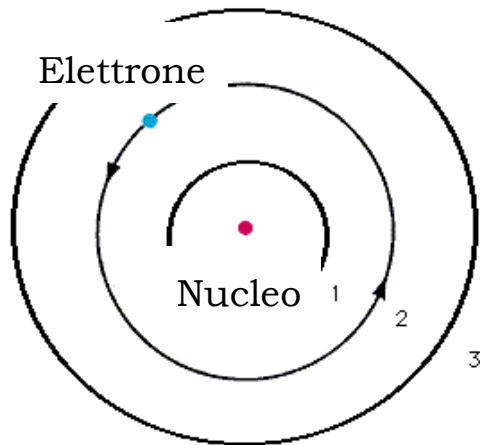
$n = 3, 4, 5 \rightarrow$ riga rossa, verde, blu

Successivamente alla scoperta di altre righe nello spettro dell'idrogeno, la relazione venne generalizzata come:

$$\nu = R_H [1/(n_1)^2 - 1/(n_2)^2]$$

n_1 e n_2 interi, $n_1 < n_2$

Il Modello Atomico di Bohr (1913)



Combinando osservazioni e razionalizzazioni di Rutherford, Plank, Einstein, Rydberg e Balmer, Bohr propose che, attorno al nucleo:

- ❖ l'elettrone si muovesse secondo orbite circolari;
- ❖ potesse trovarsi solo in determinati stati stazionari ("lungo determinate orbite"), a preciso contenuto energetico.

L'energia che un elettrone può assumere è quantizzata:

$$E_n = -(h c R_H) / n^2$$

h = costante di Plank = $6,63 \times 10^{-34}$ J s

c = velocità della radiazione elettromagnetica

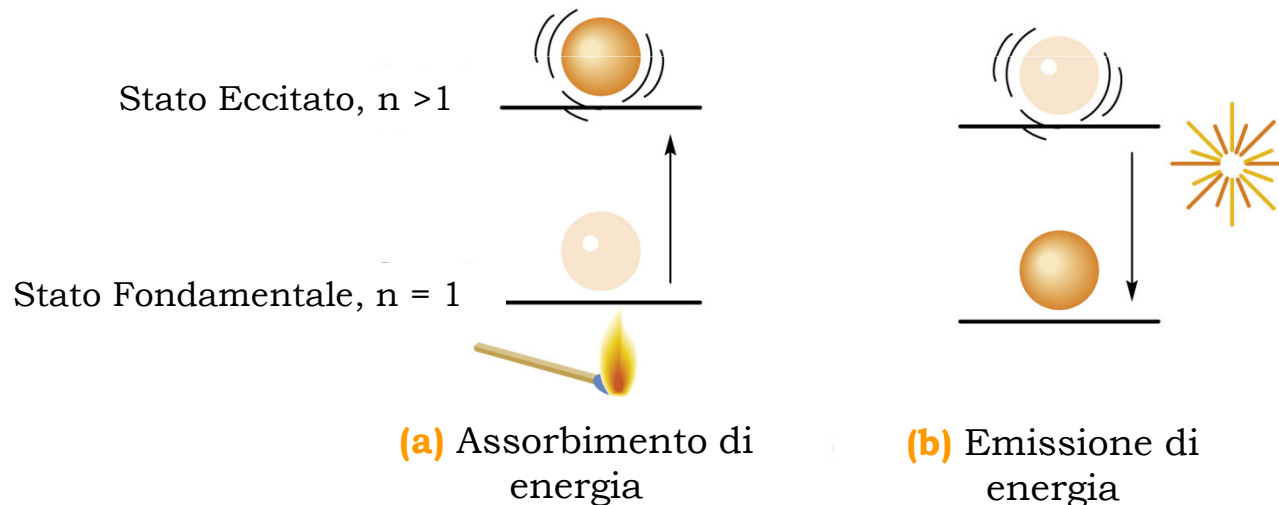
R_H = costante di Rydberg

n = numero intero (attualmente numero quantico principale)

rende ragione della distanza dal nucleo

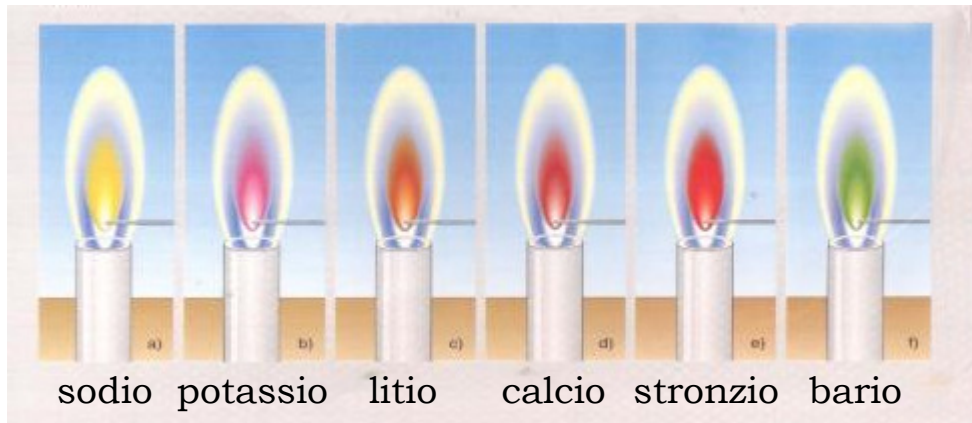
(a) Un atomo assorbe un fotone di frequenza ν se e solo se questo provoca lo spostamento di un elettrone da un'orbita iniziale (o_i) ad una a contenuto energetico superiore (o_f), *i.e.* solo se l'energia del fotone corrisponde alla differenza energetica tra le orbite iniziale e finale: $E_{\text{fotone}} = h\nu = E_{o_f} - E_{o_i}$. L'assorbimento di energia è quantizzato.

(b) Analogamente, un atomo può emettere un fotone solo se questo comporta lo spostamento di un elettrone da un'orbita iniziale ad una finale a contenuto energetico inferiore. Anche l'emissione di energia è quantizzata.



L'origine degli spettri atomici a righe è da imputare al 'movimento' degli elettroni tra livelli energetici quantizzati (righe di emissione o di assorbimento)

Il Modello Atomico di Bohr e...i Fuochi d'Artificio



ELEMENTO	COLORE FIAMMA
Sodio (Na)	Giallo-arancio
Potassio (K)	Violetto
Litio (Li)	Rosso-arancio
Calcio (Ca)	Rosso
Stronzio (Sr)	Rosso scarlatto
Bario (Ba)	Verde

La fiamma assume colorazioni diverse a seconda della sostanza considerata: elementi chimici diversi, alla fiamma, emettono luce di colore caratteristico.

Questo comportamento è alla base di:

- Saggio alla fiamma, metodo analitico che consente di identificare una sostanza in base al colore che essa impartisce alla fiamma.
- Fuochi d'artificio.

Il Modello Quanto-Meccanico: Cenni

PROBLEMA: il modello atomico di Bohr è valido solo per gli atomi di idrogeno e gli atomi 'idrogenoidi', *i.e.* con 1 solo elettrone (Li^{2+} , Be^{3+} , ...)

Ogni corpo è soggetto al dualismo onda-particella (L. de Broglie, 1924):
ad ogni particella può essere associata una lunghezza d'onda λ funzione delle
sua massa m e velocità v secondo la relazione:

$$\lambda = h / (m v)$$

$$h = \text{costante di Plank} = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

A causa della sua natura ondulatoria, non è possibile definire esattamente la
posizione di una particella in movimento a livello microscopico. Rigorosamente,
ciò fu espresso dal 'Principio di indeterminazione' di Heisemberg (1927):

nota la posizione di una particella di massa m con una incertezza Δx , la sua
velocità è nota con una incertezza minima pari a Δv :

$$\Delta x \times (m \times \Delta v) \geq (h/4\pi)$$

Il comportamento di una particella o di un gruppo di particelle visualizzate come onde stazionarie viene descritto in termini probabilistici mediante una funzione d'onda, Ψ , soluzione di un'equazione d'onda. Tale modello ondulatorio per descrivere il comportamento di un elettrone nell'atomo di idrogeno venne proposto per la prima volta nel 1926 dal fisico austriaco Erwin Schrödinger.

Nello spazio tridimensionale, una generica onda stazionaria (come quella descrittiva del moto di una corda di una chitarra) viene descritta dall'equazione:

$$\partial^2\Psi/\partial x^2 + \partial^2\Psi/\partial y^2 + \partial^2\Psi/\partial z^2 + 4\pi^2/\lambda^2 \Psi = 0$$

Nel caso specifico di un elettrone, sappiamo dalla relazione di De Broglie che

$$\lambda = h/mv$$

ovvero

$$\partial^2\Psi/\partial x^2 + \partial^2\Psi/\partial y^2 + \partial^2\Psi/\partial z^2 + 4\pi^2 m^2 v^2 / h^2 \Psi = 0$$

Esprimendo l'energia cinetica dell'elettrone ($1/2 mv^2$) come differenza tra l'energia totale (E) e l'energia potenziale (V), ($1/2 mv^2$) = E - V, si ha

$$v^2 = 2 (E - V)/m$$

Sostituendo, si ottiene la cosiddetta equazione d'onda di Schrödinger:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + 8\pi^2 m/h^2 (E - V_{xyz}) \Psi = 0 \quad [\text{Eq. 1}]$$

A cui corrisponde, in termini classici, per sistemi non dissipativi

$$\frac{1}{2} mv^2 \quad + \quad e^2/r \quad = \quad E_{\text{tot}} \quad [\text{Eq.1a}]$$

$$\frac{1}{2} p^2/m \quad + \quad e^2/r \quad = \quad E_{\text{tot}} \quad [\text{Eq.1b}]$$

Energia Cinetica

Energia Potenziale

Energia Totale

$$\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2 + 8\pi^2m/h^2 (E-V_{xyz})\psi = 0 \quad [\text{Eq. 1}]$$

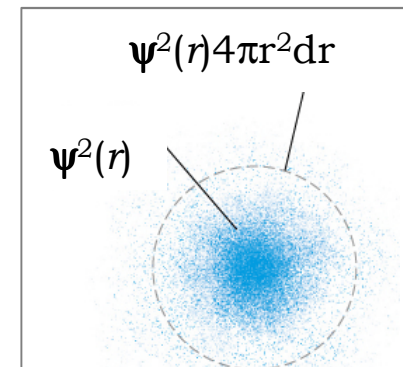
Per ogni forma di potenziale V_{xyz} , esistono delle soluzioni all'equazione d'onda, *i.e.* esistono delle funzioni d'onda ψ dette autofunzioni, a cui corrispondono delle energie E , dette autovalori. Le autofunzioni possibili, e i corrispondenti autovalori, sono individuati univocamente da un gruppo di numeri quantici (numeri interi permessi con eventuali condizioni di esistenza). Ogni coppia (ψ, E) definisce uno stato energetico quantizzato.

Poiché la risoluzione dell'equazione d'onda consente di conoscere l'energia di una particella, ne consegue, dal principio di indeterminazione di Heisenberg, che non sarà possibile determinarne la posizione, bensì solo la probabilità di trovarsi in una data regione dello spazio quando possiede un dato contenuto energetico:

$|\psi(\mathbf{r})|^2$ = probabilità di trovare la particella in una regione di spazio attorno al punto r = densità di probabilità

$|\psi(\mathbf{r})|^2 4\pi r^2 dr$ = probabilità di trovare la particella in una crosta sferica centrata su nucleo, di raggio r e di spessore infinitesimo dr = probabilità radiale

$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 4\pi r^2 dr = 1$ = certezza



Per la descrizione in termini quanto-meccanici del moto ondulatorio dell'elettrone in atomi idrogenoidi sono necessari 3 numeri quantici: n, l, m_l

$$\psi = \psi(n, l, m_l)$$

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

Numero quantico principale

Per atomi idrogenoidi, determina l'energia di ψ

$$E_{\psi(n,l,m)} = -313/n^2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

$$= s, p, d, f, \dots, *$$

Numero quantico angolare

Determina il momento angolare, la simmetria e la forma di ψ

Per ogni n , assume n valori

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

Numero quantico magnetico orbitalico

Determina l'orientazione di ψ

Per ogni l , assume $(2l + 1)$ valori

* s, p, d, f: dai nomi (sharp, principal, diffuse, fundamental)
dati alle righe dello spettro atomico del sodio

Ogni stato quantico dell'atomo di idrogeno è caratterizzato da una specifica energia $E(n)$ ed una particolare funzione d'onda $\psi(n, l, m_l)$ definita **ORBITALE ATOMICO**

STATO FONDAMENTALE:

Stato a energia minima, caratterizzato dalla terna di numeri quantici

$$(n, l, m_l) = (1, 0, 0)$$

STATO ECCITATO:

Qualsiasi altro stato diverso da quello fondamentale, ad energia superiore, caratterizzato da altre terne di numeri quantici

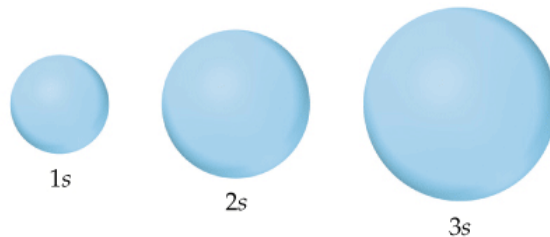
LIVELLO (Strato, Shell):

Insieme di orbitali aventi lo stesso n

SOTTOLIVELLO (Sottostrato, Subshell):

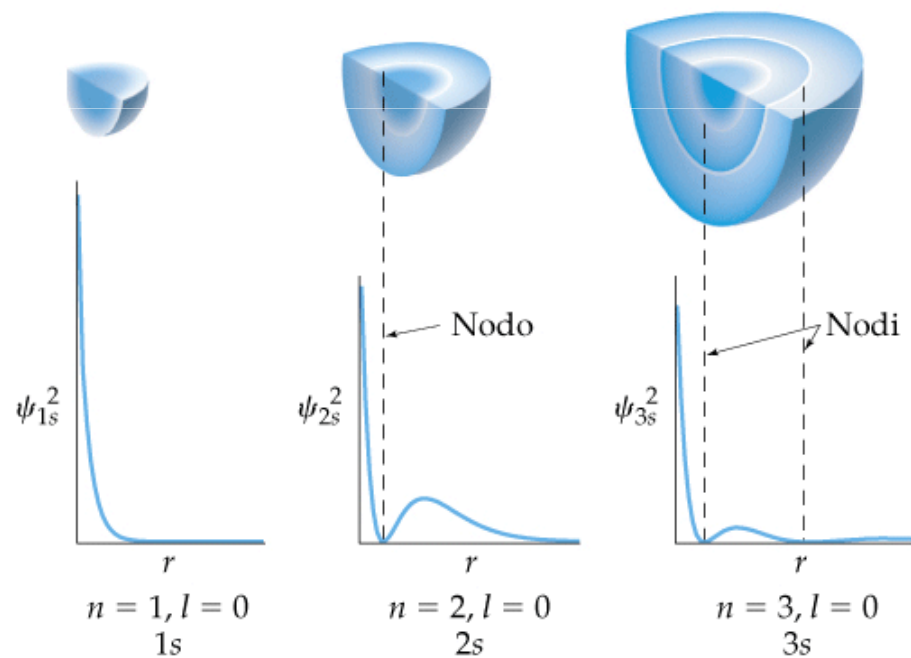
Insieme di orbitali aventi gli stessi n ed l

$\psi(n, 0, 0)$
ORBITALE ns

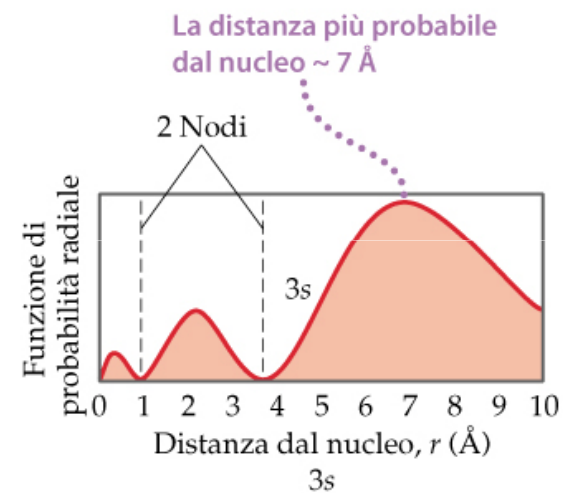
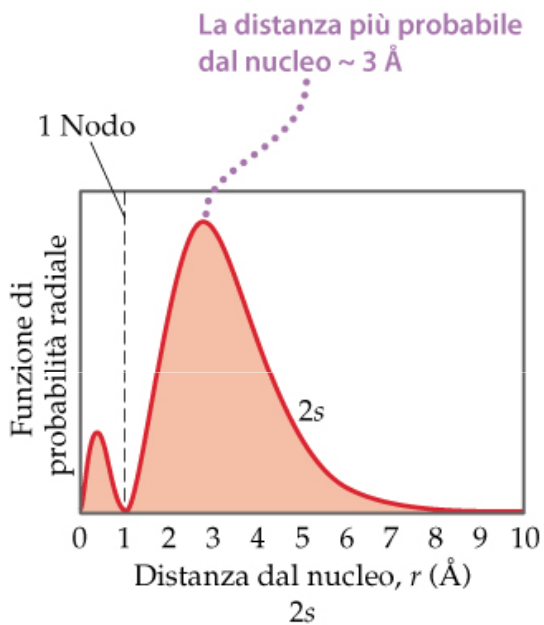
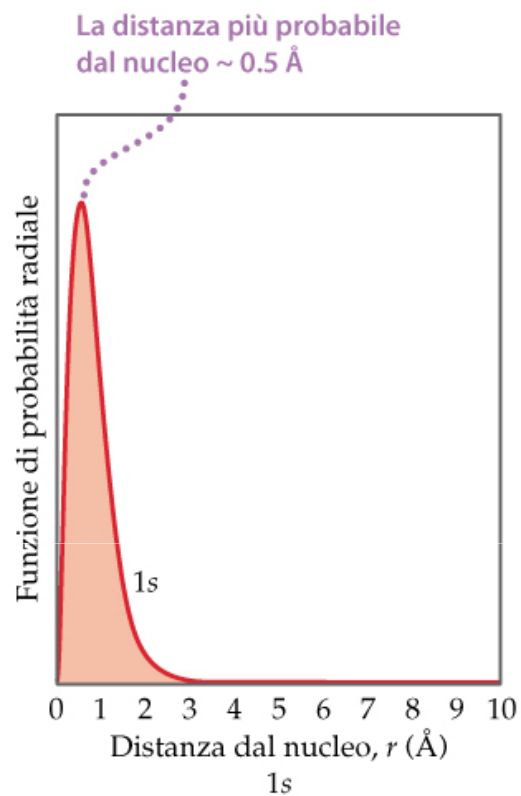


Rappresentazione della superficie
che racchiude il 90% della
probabilità di trovare l'elettrone

Rappresentazione in termini di densità di probabilità, $\psi^2(n, l, m_l)$



Rappresentazione in termini di probabilità radiale, $\psi^2(n, l, m_l)4\pi r^2 dr$

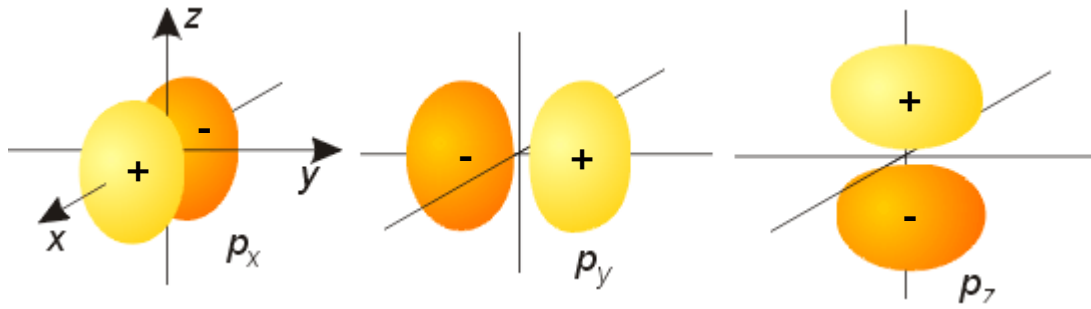


$$\psi(1, 0, 0) = 2(Z/a_0)^{3/2} e^{-r}$$

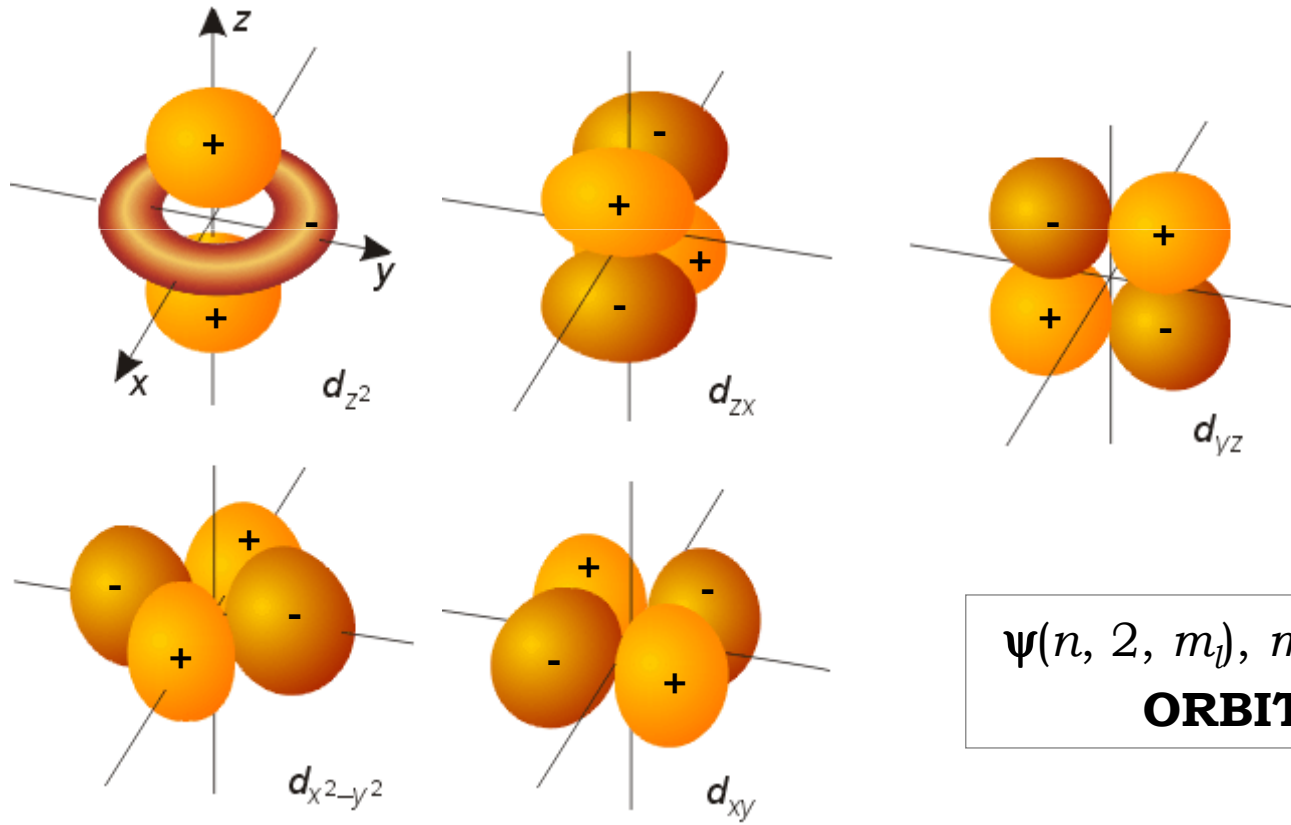
$$a_0 = 0,0529 \text{ nm (Raggio di Bohr)}$$

Caratteristiche informative:

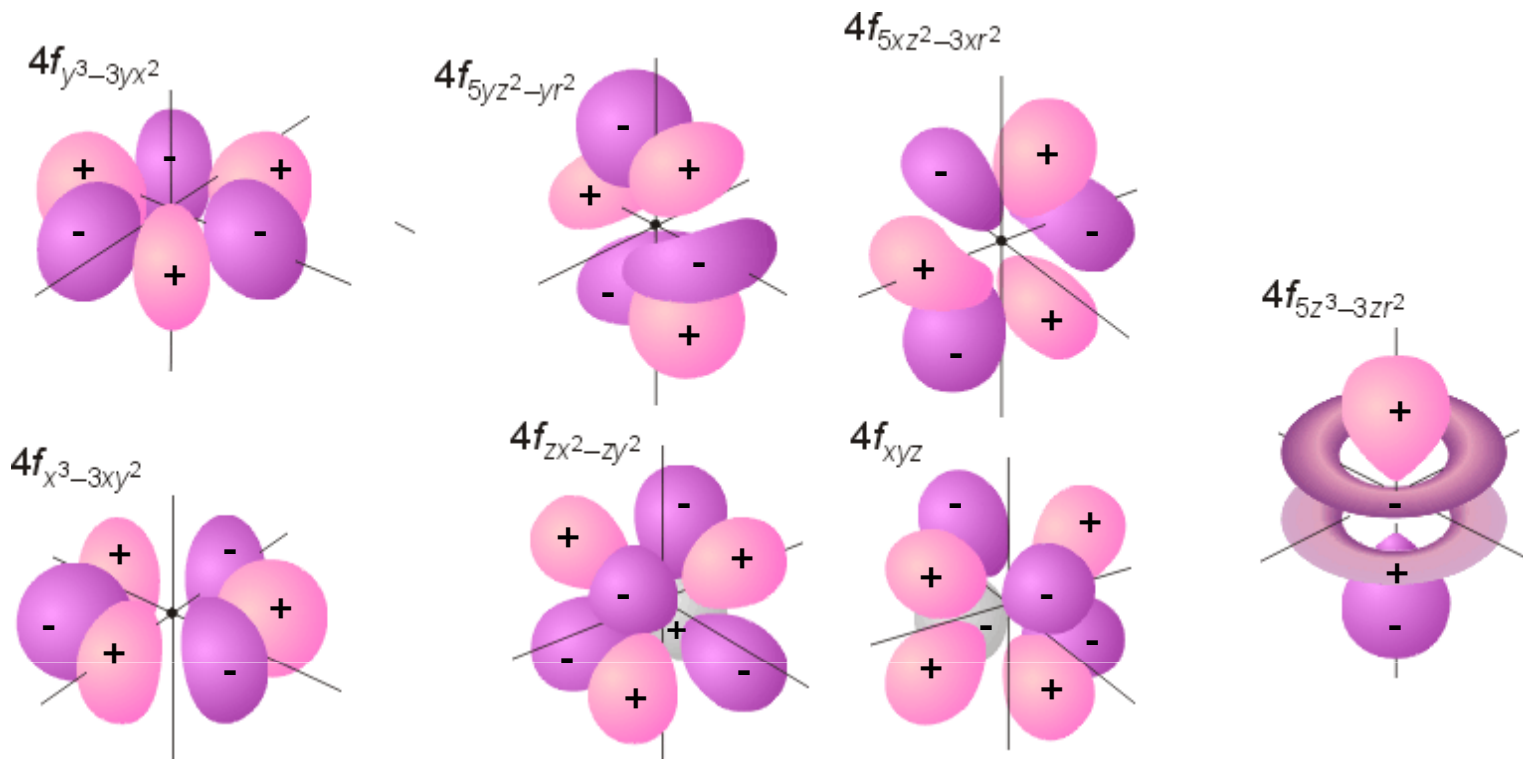
- Numero e posizione dei massimi
- Nodi
- Estensione della distribuzione



$\psi(n, 1, m_l)$, $m_l = -1, 0, 1$
ORBITALE np



$\psi(n, 2, m_l)$, $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$
ORBITALE nd



$\psi(n, 3, m_l), m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$
ORBITALE nf

Nota (bene): Rappresentazione di una superficie che racchiude il 90% di probabilità di trovare l'elettrone. La superficie NON è reale, il nucleo è circondato da una nube elettronica, non da una superficie impenetrabile 'contenente l'elettrone'. L'elettrone non è distribuito in modo uniforme all'interno della superficie.

Soluzioni dell'equazione d'onda per atomi polielettronici

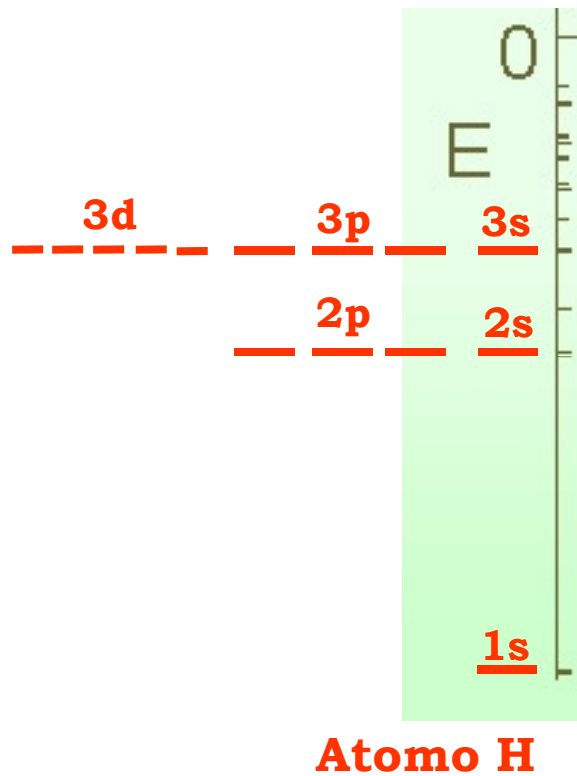
L'equazione di Schrödinger non è più risolvibile analiticamente:
la posizione *istantanea* di ciascun elettrone modifica il potenziale
istantaneo V_{xyz} che subiscono gli altri elettroni

Si può valutare un potenziale medio in cui un elettrone si muove
'indipendentemente' dagli altri. Evitando una correlazione temporale, si può
fattorizzare la funzione d'onda totale di tutti gli N elettroni $\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$
in N funzioni d'onda **pseudoidrogenoidi** $\phi_i(x_i, y_i, z_i)$

L'espressione *approssimata* è del tipo:

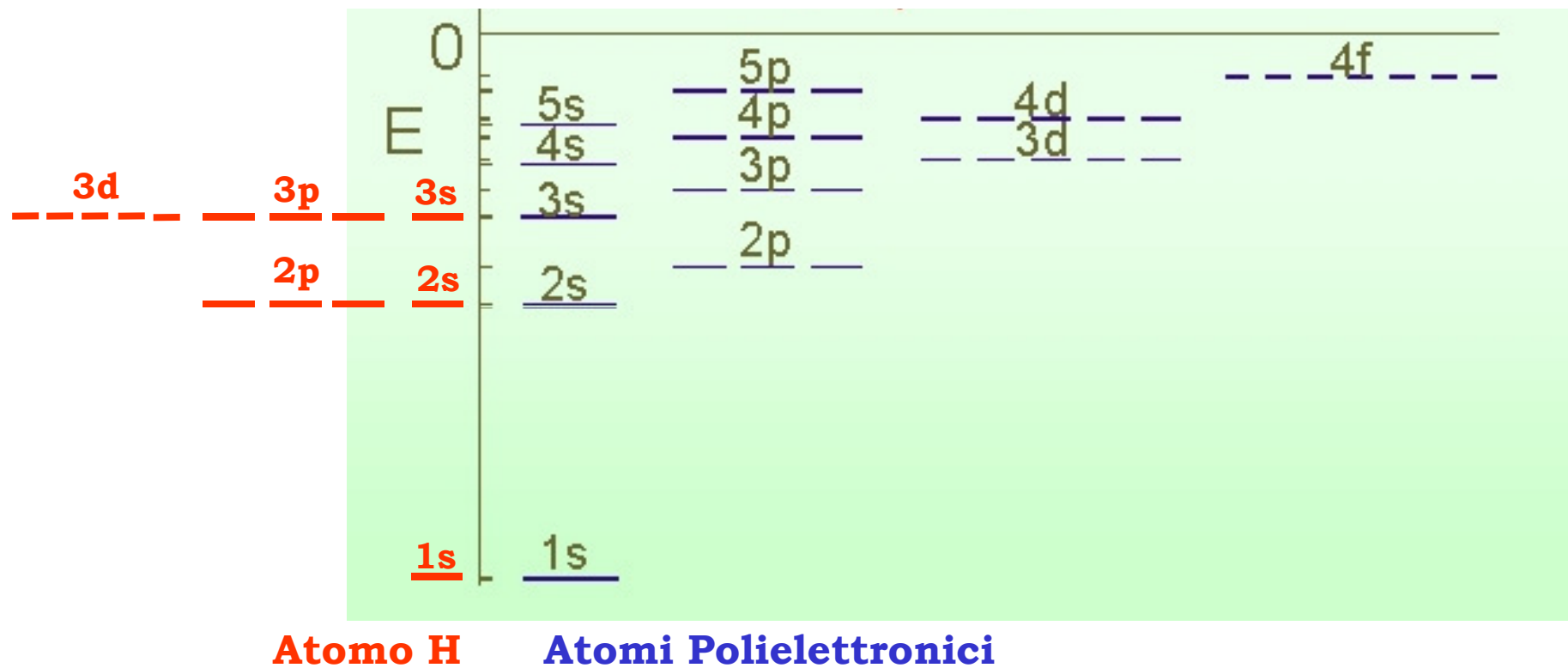
$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = \phi_1(x_1, y_1, z_1) \times \dots \times \phi_N(x_N, y_N, z_N)$$

Negli atomi polielettronici
sottolivelli diversi di uno stesso livello hanno energie diverse.
La relazione $E_{\psi(n,l,m)} = -313/n^2 \text{ kcal mol}^{-1}$ non è più applicabile.



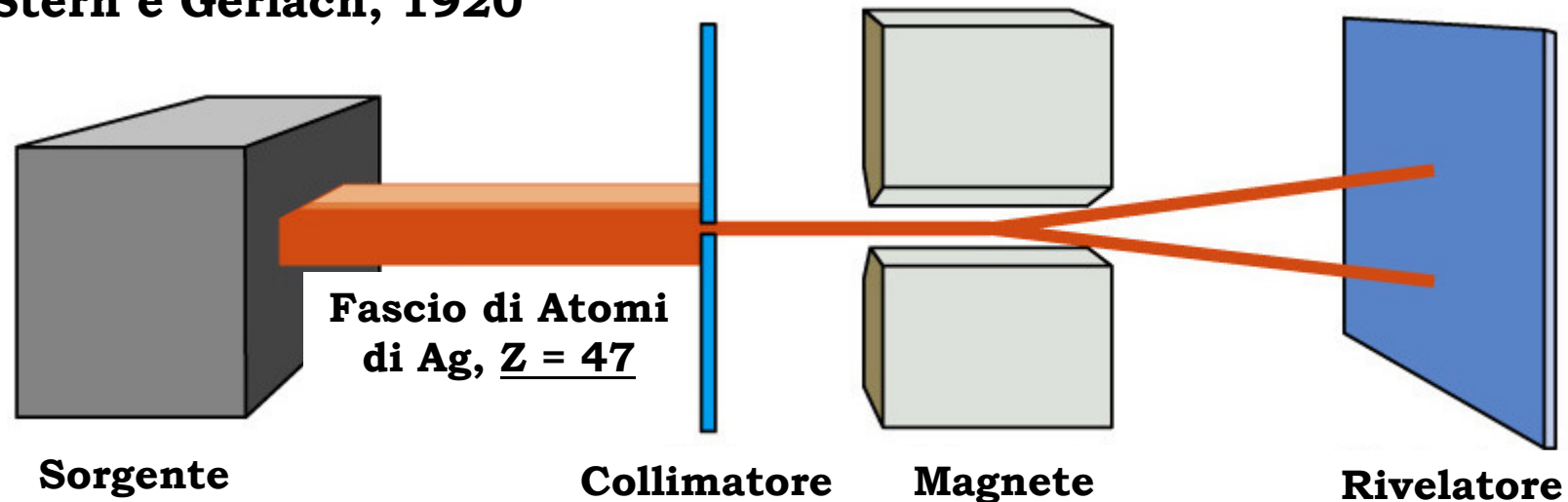
Negli atomi polielettronici
sottolivelli diversi di uno stesso livello hanno energie diverse.

La relazione $E_{\psi(n,l,m)} = -313/n^2 \text{ kcal mol}^{-1}$ non è più applicabile.



Lo Spin Elettronico

a) Stern e Gerlach, 1920



Gli atomi di argento (Ag) posseggono un solo elettrone nel livello più esterno, caratterizzato da un momento angolare orbitalico nullo ($l = 0$). In ragione di ciò, ci si aspetta che non interagisca con un campo magnetico esterno.

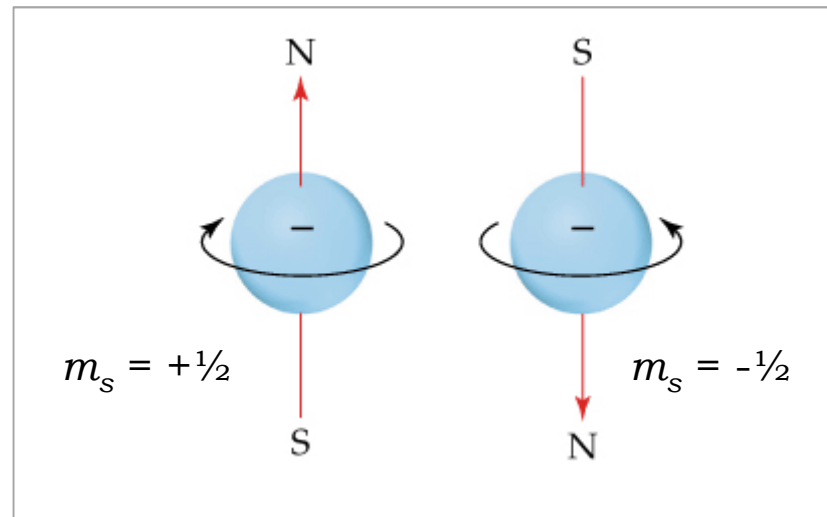
Sperimentalmente, il campo magnetico separa il fascio di atomi di Ag in due raggi distinti, indicando che l'elettrone possiede un momento angolare che può assumere solo due possibili orientazioni.

b) Uhlenbeck e Goudsmit, 1925

Spettro di emissione dell'idrogeno atomico ad alta risoluzione: le righe, che sembravano singole, sono in realtà doppietti.

Interpretazione:

L'elettrone ha un momento angolare intrinseco, indipendente dalle sue caratteristiche orbitaliche, derivante dal moto rotatorio (*spinning*) attorno al proprio asse. Diversi esperimenti hanno dimostrato che, posto in un campo elettrico, un elettrone può assumere due sole orientazioni. Il moto rotatorio elettronico è quantizzato e viene definito dal quarto **numero quantico**, detto **di spin**, che può assumere solo 2 valori: $m_s = \pm 1/2$

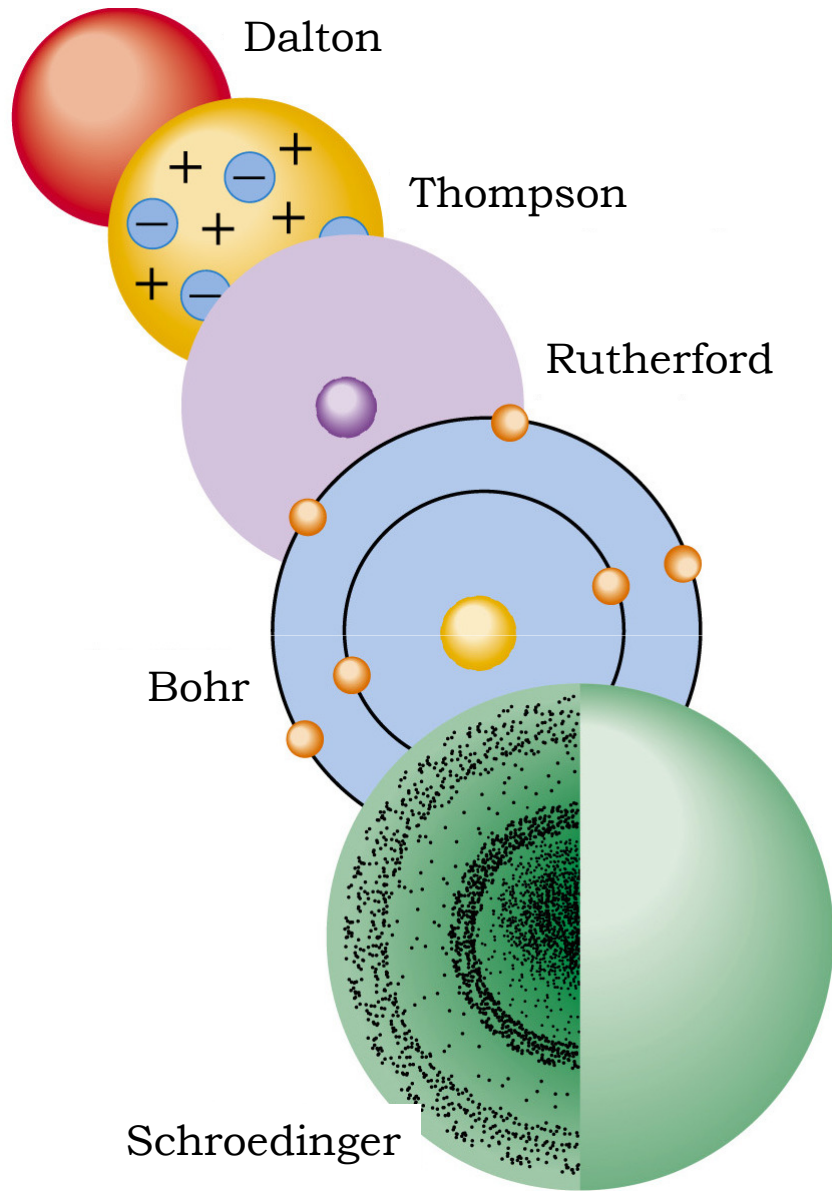


In un atomo, ogni stato quantico elettronico è caratterizzato da 4 numeri quantici:

$$n \quad l \quad m_l \quad m_s$$

Numero Quantico	Simbolo	Valori	Significato
Principale	n	1, 2, 3,...	Individua lo <i>shell</i>
Angolare	l	0, 1, 2, ... $n-1$	Individua il <i>subshell</i> , <i>i.e.</i> il tipo di orbitali
Magnetico orbitalico	m_l	$l, l-1, \dots, -l$	Individua l'orientazione dell'orbitale del <i>subshell</i>
Magnetico di <i>spin</i>	m_s	$+1/2, -1/2$	Individua lo stato di <i>spin</i> elettronico

**Evoluzione del
Modello Atomico**



Il Principio dell'Aufbau (Costruzione)

costruzione delle configurazioni elettroniche ("distribuzione" degli elettroni) degli stati fondamentali di tutti gli atomi neutri

1) Principio di esclusione di Pauli (o di Antisimmetria)

In un atomo non possono coesistere due elettroni con gli stessi numeri quantici, ovvero ogni elettrone deve possedere una combinazione di numeri quantici unica

2) Gli orbitali sono riempiti dagli elettroni in ordine crescente di energia;

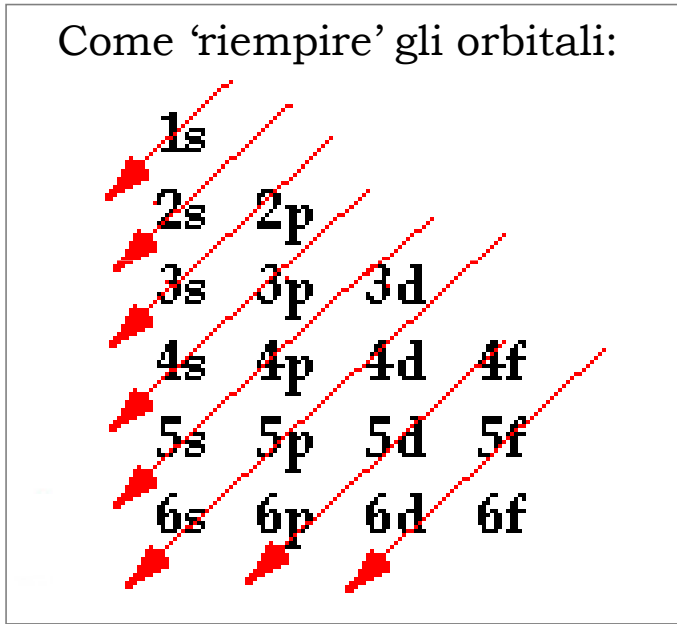
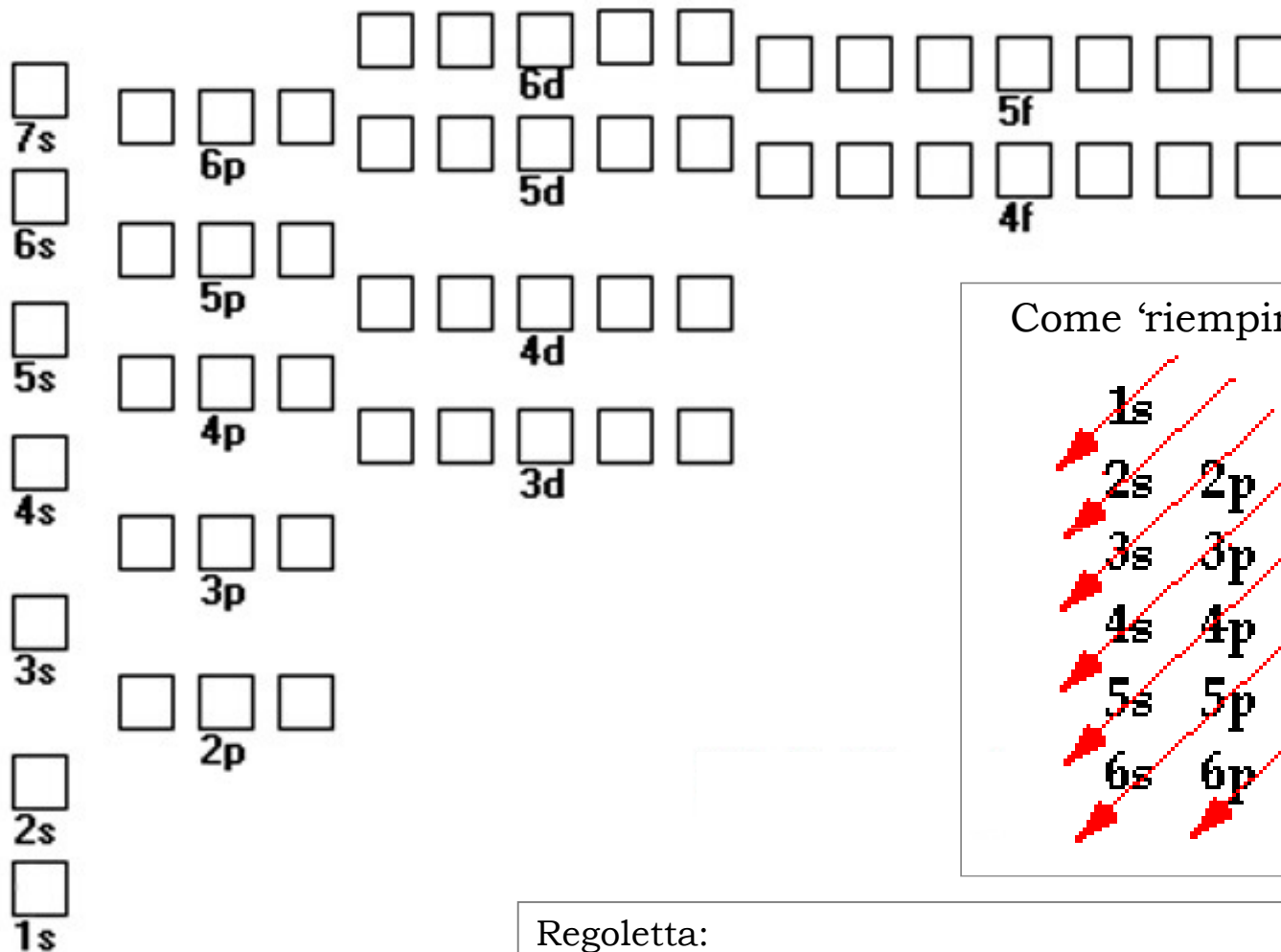
ciò permette che lo stato fondamentale sia caratterizzato da $E_{\text{tot}} = \sum_i E_i$,

per $\psi_{\text{tot}} = \prod_i \phi_i$

3) Regola di Hund

In un livello con orbitali *degeneri* (aventi la stessa energia), l'occupazione degli stessi deve avvenire nel rispetto della massima molteplicità di *spin* (extrastabilità data dal semiriempimento di un livello)

Energie Relative degli Orbitali Atomici: Diagramma “a Caselle”

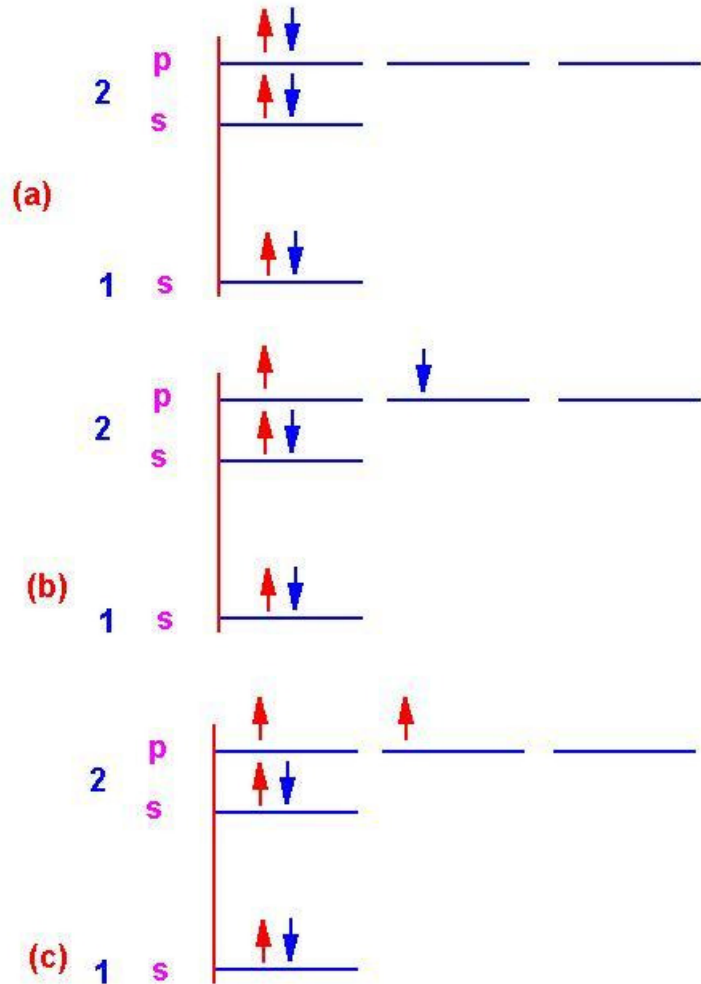


Regoletta:

- i sottostrati vengono riempiti in ordine crescente di $(n + l)$
- in presenza di 2 sottostrati aventi lo stesso $(n + l)$, si riempie prima quello a n inferiore

Aufbau:

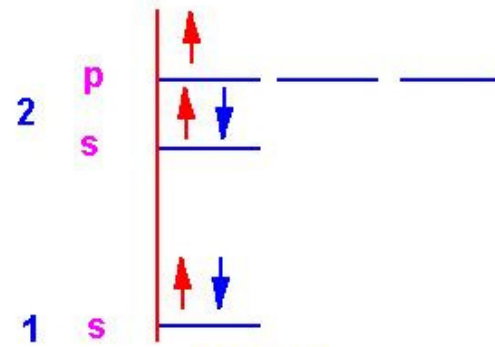
Configurazioni Elettroniche Possibili per il Carbonio ($Z = 6$)



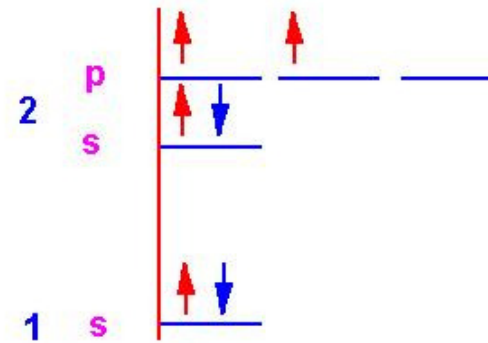
 Rispetto della regola di Hund

Aufbau: Esempi di Configurazioni Elettroniche

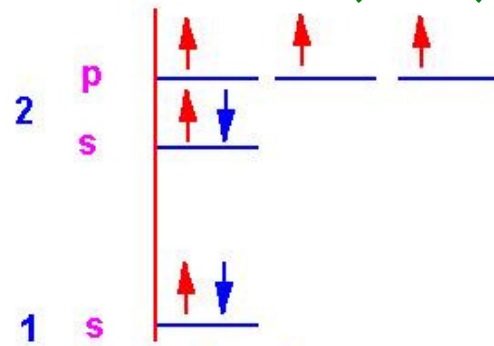
Boro (Z = 5)



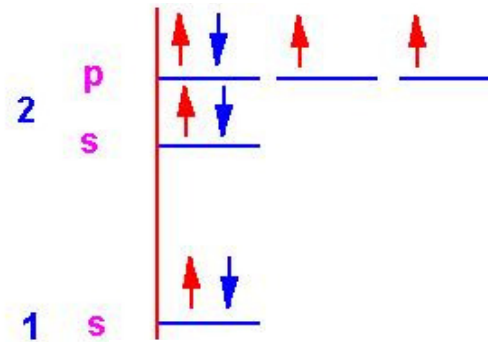
Carbonio (Z = 6)



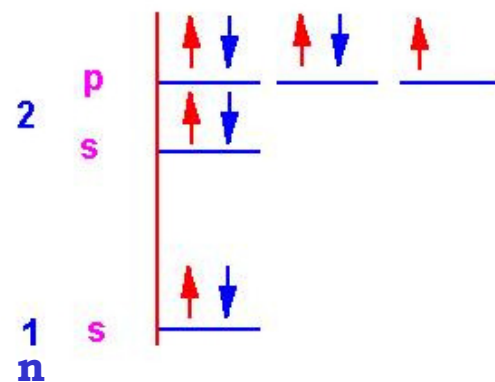
Azoto (Z = 7)



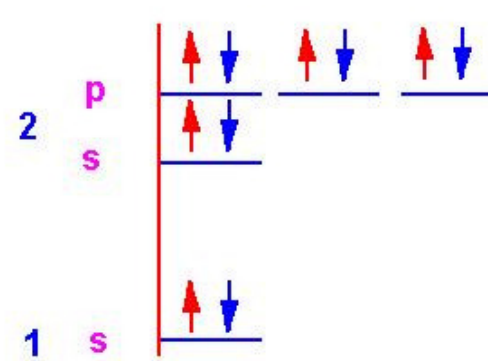
Ossigeno (Z = 8)



Fluoro (Z = 9)



Neon (Z = 10)



H	Idrogeno	Z = 1	$1s^1$	
He	Elio	Z = 2	$1s^2$	= [He]
Li	Litio	Z = 3	$1s^22s^1$	= [He] $2s^1$
Be	Berillio	Z = 4	$1s^22s^2$	= [He] $2s^2$
B	Boro	Z = 5	$1s^22s^22p^1$	= [He] $2s^22p^1$
C	Carbonio	Z = 6	$1s^22s^22p^2$	= [He] $2s^22p^2$
N	Azoto	Z = 7	$1s^22s^22p^3$	= [He] $2s^22p^3$
O	Ossigeno	Z = 8	$1s^22s^22p^4$	= [He] $2s^22p^4$
F	Fluoro	Z = 9	$1s^22s^22p^5$	= [He] $2s^22p^5$
Ne	Neon	Z = 10	$1s^22s^22p^6$	= [He] $2s^22p^6$

[He] $2s^x2p^y$: notazione spettroscopica

[He] = elettroni di *core*, di cuore, interni

$2s^x2p^y$ = elettroni di valenza