



Figura 1: Il fisico e matematico danese Niels Henrik David Bohr

Appunti del corso di
Introduzione alla Fisica Moderna
Parte III: L'ATOMO E LA SUA STRUTTURA
ELETTRONICA

Prof. Michele Nardone - Università dell'Aquila

23 Marzo 2016

Indice

1	L'atomo	3
1.1	I primi modelli atomici	3
1.2	L'atomo planetario di Rutherford	6
2	La spettroscopia e l'atomo di Bohr	15
2.1	Le serie spettrali	16
2.2	L'atomo di idrogeno secondo Bohr	20
2.3	Gli atomi idrogenoidi	30
2.4	L'esperimento di Frank e Hertz	33
3	Raffinamenti del modello di Bohr	39
3.1	La quantizzazione di Sommerfeld-Wilson	40
3.1.1	L'atomo di Bohr-Sommerfeld	41
3.2	Regole di selezione e leggi di conservazione	47
3.3	Il numero quantico magnetico	48
3.3.1	Lo sviluppo della meccanica quantistica	51
3.4	L'esperimento di Stern e Gerlach e lo spin	54
3.5	Il principio di Pauli	61
4	Atomi con piu' elettroni	63
4.1	Il sistema periodico	63
4.2	I raggi X atomici	67
4.2.1	Energie di ionizzazione	73
5	Onde di Materia	75
5.1	La lunghezza d'onda di De Broglie	76
5.2	Proprieta' ondulatorie e quantizzazione	79
5.3	Diffrazione di elettroni	81
6	Onde e particelle	85
6.1	Esperimenti ideali e reali con doppia fenditura	91

6.2	I principi della meccanica ondulatoria	97
6.2.1	Qual'è il cammino percorso?	98
6.2.2	Il principio di sovrapposizione	100
6.3	L'Equazione di Schroedinger	101
7	APPENDICI ALLA PARTE III	105
7.1	Atomi classici	105
7.1.1	La diffusione Browniana e il numero di Avogadro	105
7.1.2	Le dimensioni dell'atomo di Thompson	110
7.1.3	Altri raggi ancora !! Raggi α , β e γ	111
7.1.4	Il contatore Geiger	112
7.1.5	La materia deve essere vuota!	113
7.1.6	Parametro d'urto e angolo di deflessione	114
7.1.7	La sezione d'urto totale di Rutherford	116
7.2	L'atomo quantico	116
7.2.1	Stima del tempo di vita dell'atomo di Rutherford	116
7.2.2	Altre applicazioni del principio di corrispondenza	117
7.2.3	La massa ridotta	128
7.2.4	Cinematica delle orbite ellittiche	130
7.2.5	L'azione radiale	131
7.2.6	Altre quantizzazioni alla Wilson-Sommerfeld	132
7.2.7	Il rinculo atomico	133
7.3	I coefficienti di Einstein	135
7.4	Onde e particelle	141
7.4.1	L'onda pilota	141
7.4.2	L'esperimento di Davisson e Germer	143
7.4.3	Diffrazione e fenditure	146
7.4.4	Esperimenti reali con particelle e fenditure	149

Parte III

L'atomo e la sua struttura elettronica

In questa terza parte verranno presentati i primi modelli atomici derivanti dai risultati sperimentali di Rutherford ovvero del *modello planetario* dell'atomo e dalle ipotesi di quantizzazione di Bohr. Si presenteranno succintamente anche alcuni sviluppi successivi, quali la quantizzazione alla Sommerfeld-Wilson e l'atomo di Bohr-Sommerfeld, e i successi e le difficoltà incontrate nella descrizione degli atomi a più elettroni. Verranno poi introdotte le prime evidenze del comportamento ondulatorio dei costituenti della materia ordinaria e, partendo dalla relazione di De Broglie, si accennerà brevemente a come questa condurrà a quella teoria formale e completa che oggi chiamiamo *meccanica quantistica*.

Capitolo 1

L'atomo

1.1 I primi modelli atomici

La chimica degli atomi

Dalle teorie atomistiche (filosofiche) di Democrito (460 a.C. – 360 a.C.) che vedeva gli atomi come particelle originarie indivisibili, anche se non fisicamente percepibili, poco progresso fu fatto per ben 2000 anni. In effetti queste teorie erano state fortemente discreditate da Aristotele (384 a.C. – 322 a.C.) per il quale tutte le cose avevano solo quattro costituenti (terra, aria, acqua e fuoco) e nei secoli a venire osteggiate dal pensiero dominante influenzato dalla religione cattolica per il quale il dogma della transustanziazione sarebbe stato difficile da conciliare con le teorie atomistiche!

Il primo passo decisivo si deve alla chimica alla fine del **XVIII** secolo con la legge di **”conservazione della massa”** durante le reazioni chimiche. Legge dovuta a **Lavoisier** che introdusse anche, per la prima volta in modo chiaro, il concetto di **elemento** come sostanza **non ulteriormente scindibile chimicamente** e dette inizio, prima di essere ghigliottinato durante la rivoluzione francese, alla classificazione degli elementi conosciuti.

Il passo successivo si deve a **Dalton** che reintrodusse il concetto di **”atomo”** (dal greco *a-temnos* = indivisibile) come particella non ulteriormente divisibile, costituente elementare degli elementi e degli **”atomi composti”** (oggi molecole). Tutti gli atomi (semplici o composti) di un dato elemento sono tra loro identici, hanno quindi un peso ben definito, e gli atomi semplici sono immutabili ovvero non si trasformano mai in atomi di altri elementi (ovviamente si ignoravano all'epoca i processi di decadimento nucleare). Questo concetto derivava dalla **legge delle proporzioni semplici**, legge base della stechiometria, nota dal 1794 e dovuta al chimico Francese **Joseph Proust**: *un composto chimico dato contiene sempre le stesse proporzioni (in massa) di elementi costituenti*; ovvero quando gli elementi si combinano per dare un determinato prodotto di reazione questi lo fanno secondo **rapporti in peso** ben definiti. Per Dalton questo significava che ogni molecola doveva essere composta da un numero ben definito di atomi diversi. Ovviamente i rapporti dei

pesi dei reagenti non e' in grado di dirci quanti atomi di ogni elemento formano una data molecola e di darcene quindi la formula chimica; ad esempio per quanto riguarda l'acqua potremmo solo dire che e' formata da un certo numero di atomi di ossigeno e da un certo numero atomi di atomi di idrogeno, per ricavare la sua formula chimica sono necessarie delle ipotesi perche non conosciamo ancora il peso relativo dei diversi atomi costituenti la molecola. L'ipotesi originaria formulata da Dalton per affrontare questo problema, detta di **massima semplicita'** era che se due elementi A e B formano un solo composto, allora la sua formula deve essere AB ; questa pero' lo porto' a sbagliare la formula chimica dell'acqua, infatti non essendo ancora nota l'acqua ossigenata H_2O_2 , l'acqua era l'unico composto formato da idrogeno e ossigeno e la sua formula avrebbe dovuto essere $HO!!!$ Formulò pero' correttamente (1808) la **legge delle proporzioni multiple** che governa la stechiometria delle reazioni chimiche quando piu' composti sono possibili: *se da alcuni elementi si formano piu' composti i rapporti delle quantita' di materiali necessari per il secondo composto sono sempre multipli interi di quelle usate per formare il primo; e' quello che ad esempio succede per la CO e la CO_2 formate a partire dagli atomi di C e O .*

Nel 1811 **Avogadro** concilio' le idee di Dalton con le osservazioni di **Gay-Lussac** sulle regole di combinazione dei volumi di **gas** enunciando che **"volumi uguali di gas diversi (semplici o composti) contenevano lo stesso numero di molecole"**. Una conseguenza di questa legge era che, dato che un volume di ossigeno O_2 piu' due di idrogeno H_2 danno due volumi di vapore d'acqua, la formula dell'acqua non poteva che essere $H_2O!$ Dalton pero' non credeva ai risultati di Gay-Lussac soprattutto perche' si conciliavano male con l'idea di atomo che si era fatto, in accordo con le idee di Newton, ovvero di oggetti elastici e gonfi con dimensioni diverse da elemento e elemento che riempivano tutto lo spazio a disposizione....ma forse anche perche' non fornivano la sua idea originale di acqua con formula $HO!!!$

Il valore del numero di Avogadro, che stabilisce quante molecole ci sono in un dato volume di gas, non era tuttavia conosciuto all'epoca. Si dovro' aspettare il XIX secolo per la prima evidenza (anche se indiretta) dei movimenti atomici (moto browniano, individuato dal botanico R. Brown) e addirittura il 1905 (A. Einstein) per una spiegazione teorica adeguata del fenomeno che consentisse di ricavare una buona misura del numero di Avogadro (vedi App.7.1.1)

Qualche anno dopo la scoperta della legge di Avogadro, nel 1872, **Mendeleev** si accorse che, messi in ordine crescente di massa, gli elementi noti sembravano avere proprieta' ripetitive con periodicita' 8 anche se le regolarita', tolti l'idrogeno e l'elio, non andavano molto oltre i primi 16 elementi riportati in tabella.

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ti	??	As	Se	Br	Kr

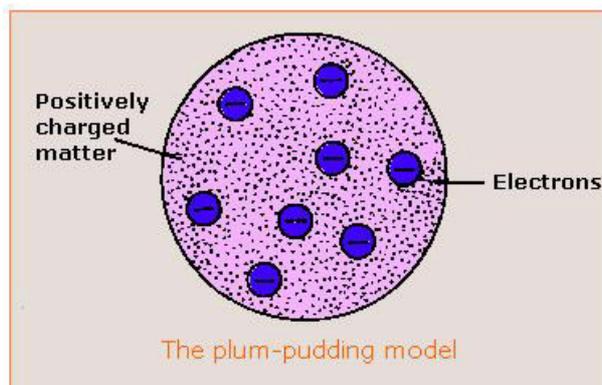
Nel proseguire la tabella aveva anche dovuto lasciare dei vuoti dove non tornavano le

periodicità (e.g. il *Ge* ancora sconosciuto da mettere sotto al *Si*). Per farla breve, **per fine secolo l'idea chimica di atomo era largamente accettata**. Mancava però qualsiasi idea ragionevole sulla sua struttura interna.

Il modello di Thomson

I primi modelli sensati della struttura interna dell'atomo vennero in seguito alla scoperta dei raggi catodici e della loro identificazione con particelle negativamente cariche (gli **elettroni** di **J. J. Thomson** 1897). Infatti si capì presto che gli elettroni erano elementi **costituenti di tutti gli atomi** in quanto si potevano estrarre (per effetto termoionico e/o termoelettrico) più o meno facilmente da qualsiasi tipo di catodo.

Uno dei primi modelli atomici degno di nota risale ufficialmente al **1904** ed è dovuto allo stesso J.J. Thomson (che ne parlava già dal 1899). Thomson elaborò un'idea di W. Thomson (quello del raffreddamento Joule-Thomson per espansione adiabatica dei gas che poi diventerà Lord Kelvin). In questo modello, noto come *plum pudding*, l'atomo era costituito da elettroni immersi in una sfera di carica positiva uniforme delle dimensioni dell'atomo stesso (ovviamente la sfera positiva deve essere tenuta insieme da forze sconosciute, come peraltro lo è anche la carica positiva nel nucleo come lo vediamo oggi). Nel 1906, sulla base di dati sullo scattering di raggi X dai gas e sull'assorbimento di raggi- β (elettroni veloci vedi App. 7.1.3) dai solidi, J. J. Thomson concluse che **il numero di elettroni doveva essere uguale al numero atomico Z che individuava l'atomo in ordine crescente di massa nella tabella di Mendeleev**; questo implicava che la massa dell'atomo dovesse quindi essere associata alle cariche positive che lo rendevano neutro.



Rappresentazione pittorica del modello a PLUM PUDDING

Il modello giustificava l'idea, formalizzata da Lorentz nel 1895, che descriveva gli atomi come oscillatori carichi in grado di assorbire ed emettere radiazione. Infatti (vedi App. 7.1.2) un elettrone immerso in un brodo di carica positiva oscilla, per effetto dell'attrazione Coulombiana, con una frequenza propria ν_0 . Si trattava ora di spiegare gli **spettri atom-**

ici, osservati analizzando spettralmente la luce emessa dai tubi a gas durante la scarica, e di trovare i possibili moti periodici degli elettroni in questa configurazione.

Thomson non riuscì mai a spiegare col suo modello gli spettri atomici e le loro molte regolarità che discuteremo più avanti, riuscì però, consistentemente con il suo modello, a produrre una plausibile **stima delle dimensioni atomiche**. Con semplici conti (vedi App. 7.1.2) si trova infatti un valore confrontabile con quello ricavabile dalla densità di atomi in un liquido assumendo che siano delle sfere ad alto impacchettamento.

1.2 L'atomo planetario di Rutherford

Già dal 1903 Lenard, lavorando con **raggi catodici** (fasci di elettroni) aveva osservato che gli atomi risultavano essere praticamente trasparenti agli elettroni sufficientemente veloci e che ciò non sarebbe stato possibile se la massa atomica fosse stata uniformemente distribuita sulle dimensioni atomiche. Si cominciò quindi ad abbandonare il modello a plum pudding e a pensare che la massa fosse concentrata in un **nucleo atomico**. Queste conclusioni erano però poco convincenti perché dovevano tenere conto anche dei possibili effetti dovuti alle collisioni elettrone-elettrone che non sono trascurabili. Un primo modello alternativo, detto Saturniano perché assimilava il nucleo al pianeta e gli elettroni agli anelli del pianeta (e cioè di tipo planetario) era stato infatti elaborato nel maggio 1904 da **Hantaro Nagaoka** che aveva sviluppato un'idea ancora precedente dovuta a **Jean Baptiste Perrin** (1901) ma non trovò credito presso i ricercatori Britannici e lo stesso **Nagaoka** lo abbandonò nel 1908! È curioso che le obiezioni più forti al modello planetario di Perrin e Nagaoka, che venivano da Thomson, riguardavano la sua instabilità elettromagnetica di cui parleremo più avanti, ma che tali obiezioni non furono poi sollevate a Rutherford quando nel 1909 ripropose lo stesso modello!

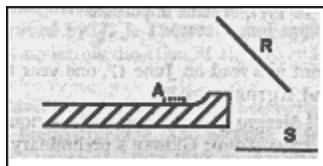
Rutherford per primo pensò di poter studiare meglio la struttura interna dell'atomo usando le particelle α . Queste erano state recentemente scoperte come prodotti della radioattività naturale, (vedi App. 7.1.3). L'idea gli venne mentre, dopo aver misurato il rapporto $\frac{q}{m}$ dei raggi- α , stava cercando di capire se fossero molecole di idrogeno H_2^+ caricate positivamente o atomi di elio He^{++} doppiamente caricati (il rapporto $\frac{q}{m}$ sarebbe stato lo stesso nei due casi); si accorse infatti che queste particelle erano debolmente diffuse dall'**aria** (1906, l'immagine di un filo ricoperto di materiale radioattivo era sfocata se raccolta in aria e nitida se raccolta in vuoto), e da materiali quali la **mica** (all'epoca usata come finestra sottile nei tubi catodici); in particolare l'immagine di una fenditura per metà ricoperta da un sottile foglio di mica era per metà definita e per metà sfocata (1906). Convintosi nel 1907 che le particelle α fossero **nuclei di elio doppiamente ionizzati**, e quindi dotate di una massa circa 8000 volte quella degli elettroni, Rutherford pensò che la loro diffusione da parte degli elettroni atomici sarebbero stata trascurabile e che la diffusione delle particelle α che stava vedendo era fosse dovuta alla deflessione delle particelle α da parte della **carica positiva, associata alla massa dell'atomo** e che, studiandola in dettaglio, si sarebbe

potuto risalire alla struttura atomica. *Inauguro' cosi' una tecnica sperimentale in seguito molto usata dai fisici delle particelle: gli esperimenti di diffusione o di scattering.*

Gli esperimento di Rutherford

Rutherford nel corso di piu' di 6 anni di esperimenti, fatti soprattutto dagli assistenti **Hans Wilhelm Geiger** e **Ernest Marsden** usando diversi fogli metallici, osservo' che:

1. il grosso delle particelle α attraversavano indisturbate i fogli metallici indicando che la materia era per lo piu' formata da **spazio vuoto**.
2. alcune particelle venivano deflesse e le deflessioni avvenivano soprattutto ad angoli piccoli (l'angolo di deflessione piu' probabile risultava essere dell'ordine di 1° per l'oro)
3. inaspettatamente pero' (1909) alcune particelle α furono osservate anche ad angoli maggiori di 90° (circa 1 su 20000 per l'oro 1 su 8000 per il platino) e furono osservate addirittura *particelle diffuse all'indietro*. Dira' poi Rutherford: Era come se, sparando palle da cannone su un foglio di carta, alcune di queste rimbalzassero all'indietro!



Il set-up sperimentale ideato da Marsden (1909), collaboratore di Rutherford, per osservare sullo schermo S le particelle α prodotte dalla sorgente in A e retro diffuse dal foglio di oro posto in R .

Se si esclude la possibilita' di eventi multipli di scattering (che peraltro erano stati gia' invocati per lo scattering dei raggi β), queste osservazioni qualitative affossavano il modello di Thomson: se la carica (positiva, quella associata alla massa dell'atomo) fosse distribuita uniformemente sulle dimensioni stesse dell'atomo, **tutte le particelle** avrebbero subito una qualche deflessione ma la forza esercitata sulle particelle α (che sarebbe massima sulla superficie esterna dell'atomo) sarebbe **troppo piccola per defletterle ad angoli grandi** (vedi App. 7.1.5 per una discussione piu' quantitativa su questo secondo punto).

Nel 1911 Rutherford comprese che era possibile giustificare le deflessioni molto grandi effettivamente osservate continuando a descrivere il processo come processo di scattering singolo, solo se si assumeva che la **carica positiva fosse confinata in uno spazio molto piu' piccolo** delle dimensioni r_0 dell'atomo cosi' da aumentare sensibilmente la forza in gioco. In effetti si puo' vedere (vedi App.7.1.5) che per avere una deflessione ragionevole

occorre guadagnare almeno un fattore 1000 rispetto alla deflessione prevista da un modello a plum pudding; questa si puo' ottenere solo assumendo che le dimensioni del nucleo positivo siano molto inferiori a quelle dell'atomo, portandole ad essere al massimo $10^{-10} m \div 10^{-13} m$. Con queste dimensioni massime degli atomi, non e' difficile ridurre il numero di starti atomici presenti nel bersaglio in modo da garantirsi che gli eventi di scattering multiplo siano assai poco probabili. Per un foglio di oro Rutherford calcolo' che un campione formato da solo 400 strati atomici gli avrebbe consentito di interpretare i risultati come eventi di **scattering singolo** e procedette quindi a calcolare la distribuzione di particelle α diffuse eseguendo un calcolo dettagliato (puramente cinematico) assumendo che ogni particella deflessa subisse un solo evento di scattering (*scattering singolo ed elastico*) da parte di un **nucleo puntiforme** carico positivamente (*potenziale coulombiano*). Queste previsioni, che illustreremo tra breve, si rivelarono in ottimo accordo con i risultati sperimentali ottenuti da Geiger e Marsden tra il 1912 e il 1913. In un secondo tempo, le deviazioni da questa distribuzione, che poterono essere osservate ad angoli sufficientemente grandi, gli avrebbero consentito di ricavare informazioni sulle **dimensioni finite** dei nuclei stessi.

La verifica sperimentale delle previsioni di Rutherford fu fatta sotto vuoto (attraverso il tubo T), per ridurre lo scattering dall'aria. Le particelle α , emesse con velocita' $v_\alpha = 1.6 \cdot 10^7$ m/s da pochi milligrammi di Radio (metallo alcalini terroso con $Z = 88$, $A = 226$) (che decade nel gas nobile Radon, $Z = 86$, $A = 222$ che decade a sua volta emettendo particelle α di energia cinetica pari a 7.7 MeV) posto in R , e collimate da un diaframma D venivano inviate sul bersaglio F (un foglio di oro $Z = 79$, battuto fino ad arrivare a uno spessore di circa 400 strati atomici); ruotando il microscopio M si potevano osservare le particelle diffuse sullo schermo S (fluorescente al Solfuro di Zinco). Piu' facile a dirsi che a farsi: per vedere la debole fluorescenza prodotta da una particella α serviva mezz'ora di adattamento dell'occhio al buio totale, l'osservatore si stancava dopo circa un minuto e difficilmente poteva contare, senza sbagliare, piu' di una novantina di eventi al minuto! (forse per questo Geiger si affretto' a inventare il contatore che porta il suo nome, vedi App. 7.1.4!!!).

Il calcolo della sezione d'urto

Il calcolo cinematico (non relativistico) di una particella carica in un campo Coulombiano fornisce tutti i dettagli della traiettoria. Questa e' un'**iperbole** con il nucleo in uno dei fuochi (vedi App. 7.1.6) di cui a noi interessa solo la relazione tra l'angolo di deflessione θ e **parametro d'urto** b (vedi figura). Per particelle di carica ze e di energia cinetica definita E_k , questa e' data da

$$b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{2E_k} \cot \frac{\theta}{2} = \frac{D}{2} \cot \frac{\theta}{2} \quad (1.1)$$

essendo

$$D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{E_k}$$

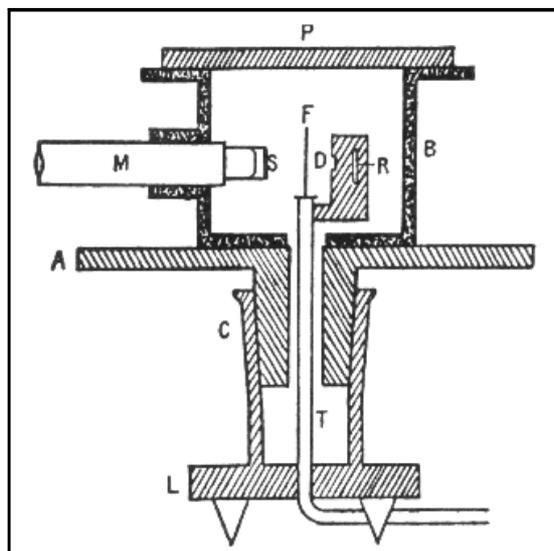
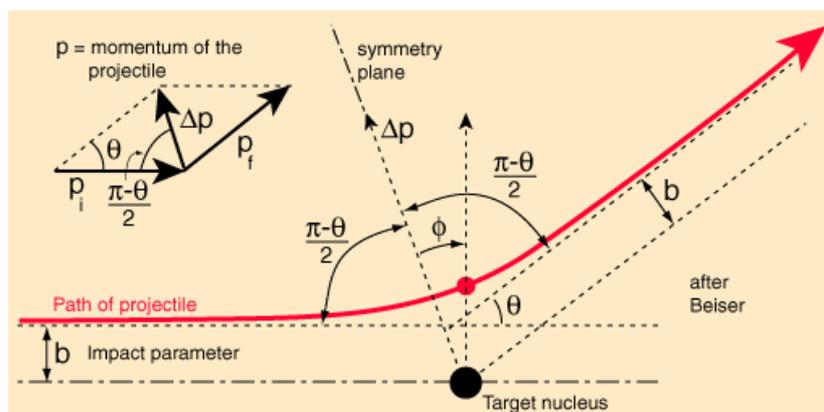


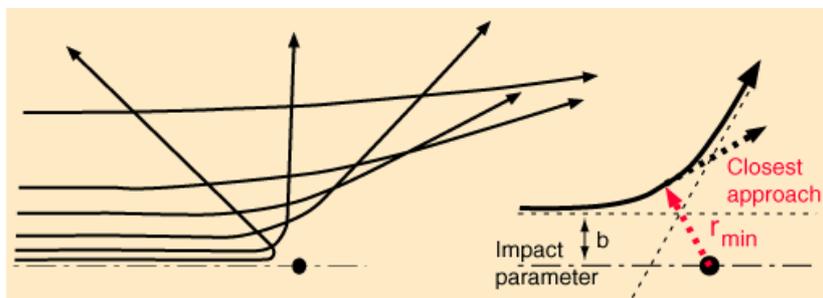
Figura 1.1: Rappresentazione schematica di uno degli apparati sperimentali piu' raffinati usati dagli assistenti di Rutherford tra il 1912 e il 1913 per studiare la sezione d'urto di scattering delle particelle α al variare dell'angolo

la distanza di massimo avvicinamento per parametro d'urto nullo (urto frontale) ottenibile dalla conservazione dell'energia che, scritta nel momento dell'inversione del moto, fornisce

$$E_k = V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{D}$$



Relazione tra angolo di diffusione e parametro d'urto



La distanza di minimo avvicinamento

Per calcolare la sezione d'urto assumiamo un fascio omogeneo di sezione S_0 che trasporti n_0 particelle α incidenti per unita' di tempo con un flusso ϕ_0 dato da

$$\phi_0 = \frac{n_0}{S_0}$$

(particelle per unita' di superficie per unita' di tempo) su un campione di spessore δ contenete una densita' numero di ρ nuclei per unita' di volume. Detto $n(\theta, \varphi)$ il numero totale di particelle diffuse, per unita' di tempo e per unita' di angolo solido nella direzione definita dagli angoli (θ, φ) , la **sezione d'urto differenziale per nucleo** (si ricordi che lo scattering e' **elastico**) sara' data da

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \frac{n(\theta, \varphi)}{\phi_0} = \frac{n(\theta, \varphi)}{n_0} \left(\frac{N}{S_0} \right)^{-1} = \frac{n(\theta, \varphi)}{n_0 \rho \delta}$$

dove

$$N = \rho S_0 \delta$$

e' il numero di nuclei contenuto nel cosiddetto volume di scattering che e' dato dal prodotto $S_0 \delta$.

La sezione d'urto differenziale e' quindi il **numero di particelle diffuse per unita' di tempo, per unita' di angolo solido e atomo scatteratore, diviso il flusso di particelle incidenti** (ma puo' anche essere letta come la frazione di particelle diffuse per unita' di angolo solido, diviso il numero di atomi per sezione unitaria del campione)

Per calcolare $n(\theta, \varphi)$ iniziamo col calcolare il numero $n_1(\theta) d\theta$ di particelle diffuse (per unita' di tempo) da un **singolo nucleo** diffusore nella direzione formante un angolo θ con apertura $d\theta$ e con φ qualsiasi; poiche le particelle diffuse sono **distribuite uniformemente** al variare di φ e limitandoci a considerare particelle che hanno subito **una sola deflessione** (scattering singolo) la relazione tra $n_1(\theta)$ ed $n(\theta, \varphi)$ sara'

$$n_1(\theta) d\theta = \frac{1}{N} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} n(\theta, \varphi) d\varphi = n(\theta, \varphi) \frac{2\pi}{N} \sin \theta d\theta.$$

In caso di un potenziale di interazione a lungo raggio come quello Coulombiano, l'ipotesi **non** potra' valere per le particelle **poco deflesse** ($\theta \rightarrow 0$). Infatti queste sentiranno in modo uguale molti nuclei anche se ciascuno di questi ne deviera' di molto poco il cammino; in pratica facendo l'ipotesi di scattering singolo stiamo contando male le particelle diffuse in prossimita' del **fascio trasmesso**; vedremo con quali conseguenze, la cosa non e' pero' rilevante per i nostri scopi.

Vista la relazione biunivoca tra b e θ , il numero di queste particella sara' data alla frazione di particelle che incidono sulla superficie dS di un corona circolare di raggio b e di spessore db centrata nel nucleo scatteratore, per cui

$$n_1(\theta) d\theta = n_0 \frac{dS}{S_0} = \phi_0 dS = \phi_0 2\pi b db$$

Ne segue che

$$n(\theta, \varphi) = \frac{n(\theta)}{2\pi \sin \theta} = N\phi_0 \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|.$$

Questo risultato e' puramente **geometrico** e vale qualsisai sia il tipo di interazione purché esista una relazione tra b e θ indipendente da φ .

Infine, derivando la relazione tra b e θ , che contiene tutta la fisica dell'interazione, e che nel nostro caso fornisce

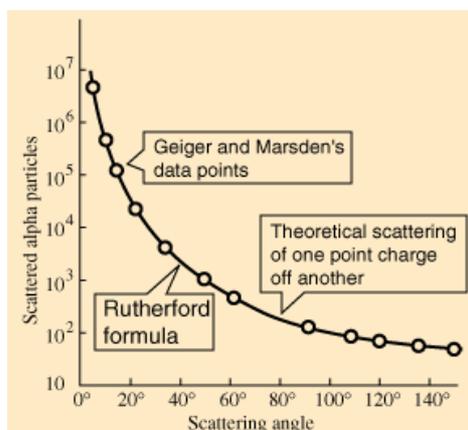
$$\frac{db}{d\theta} = \frac{D}{2} \frac{d}{d\theta} \cot \frac{\theta}{2} = -\frac{D}{4} \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\theta}{2}\right)},$$

otteniamo

$$n(\theta, \varphi) = N\phi_0 \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| = N\phi_0 \frac{D^2}{8} \frac{\cos \left(\frac{\theta}{2}\right)}{\sin \theta \sin^3 \left(\frac{\theta}{2}\right)} = N\phi_0 \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Sostituendo troviamo infine

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{D^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \left(\frac{\theta}{2}\right)}. \quad (1.2)$$



I dati di sezione d'urto su oro di particelle alfa di 7.7 MeV. Si noti che anche oltre 140° non c'è deviazione dalla teoria di scattering da potenziale Coulombiano.

La formula ottenuta prevede una divergenza non fisica per $\theta \rightarrow 0$. Come abbiamo già osservato, se lo scattering fosse puramente Coulombiano, a bassi angoli (grandi parametri d'urto) non potremmo esimerci di tenere conto dello scattering multiplo. Nella realtà mano a mano che il parametro d'urto b diventa confrontabile con le dimensioni dell'atomo, gli elettroni atomici iniziano a schermare il nucleo il che fa crollare a zero la sezione d'urto per particelle che incidono con parametro d'urto maggiore delle dimensioni atomiche (vedi App. 7.1.7).

Ovviamente una formula per la sezione d'urto ancora più accurata potrà essere ricavata tenendo conto degli **effetti relativistici** e dell'eventuale **rinculo** del nucleo, ma i risultati sperimentali dell'epoca risultarono in *ottimo accordo quantitativo* con TUTTE le previsioni di questa formula (dipendenza da θ , da E_k , Z , z e ρ).

Deviazioni a grandi angoli e dimensioni del nucleo

Se ammettiamo che il nucleo **non è puntiforme** ma caratterizzato da un raggio finito r_0 , ci saranno delle **deviazioni dallo scattering puramente Coulombiano** che, per via del teorema di Gauss, saranno presenti solo quando le particelle α riescono a penetrare all'interno del raggio nucleare r_0 . Lo stesso Rutherford suggerì la tecnica che poteva essere usata per ricavare quantitativamente le dimensioni del nucleo di un atomo qualsiasi. Osserviamo innanzi tutto che poiché la distanza di massimo avvicinamento per backscattering D è maggiore della distanza di massimo avvicinamento per qualsiasi altro angolo di scattering, le deviazioni saranno massime attorno a $\theta = 180^\circ$. Basterà quindi ad un angolo fisso più grande possibile, aumentare l'energia cinetica delle particelle, diminuendo così D fino ad osservare deviazioni dalla dipendenza E_k^{-2} della sezione d'urto prevista dallo scattering Coulombiano. Trovato il valore critico dell'energia si può risalire facilmente ad

una stima delle dimensioni r_0 del raggio del nucleo che potrà essere identificato più o meno indifferentemente

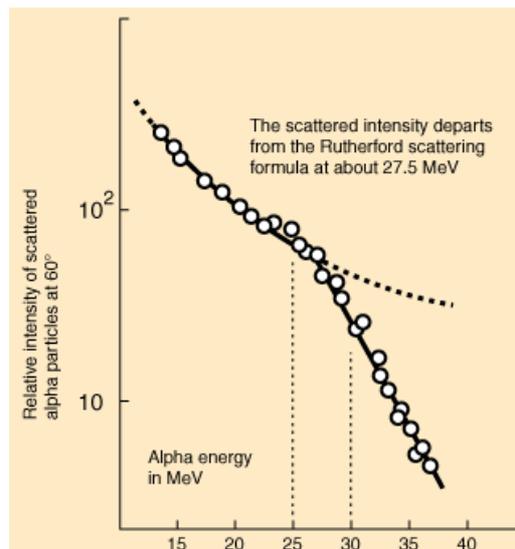
- o direttamente con il **parametro d'urto** per quest'angolo e per questa energia, ossia

$$r_0 \sim b = \frac{D}{2} \cot \frac{\theta}{2}$$

- o con la **distanza minima di avvicinamento** r_{\min} per quest'angolo e per questa energia; questa si può ricavare dall'equazione della traiettoria che fornisce quindi

$$r_0 \sim r_{\min} = b \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{1 - \sin \frac{\theta}{2}} = \frac{D}{2} \frac{1 + \sin \frac{\theta}{2}}{\sin \frac{\theta}{2}} \geq D.$$

E' così che è iniziata l'era degli **acceleratori di particelle!**



Deviazione dalla formula di Rutherford della sezione d'urto di scattering a 60° da ^{208}Pb al variare dell'energia delle particelle α incidenti. Si noti che in questo caso la deviazione avviene a circa 27 MeV e che a questa energia $b = 7.44$ e $r_{\min} = 12.9$ fm mentre $D = 8.6$ fm. Il valore oggi accettato è 7.1 fm (scattering di elettroni). Eisberg, R. M. and Porter, C. E., Rev. Mod. Phys. 33, 190 (1961)

Poiché Rutherford non era ancora in grado di variare l'energia delle particelle α , per vedere l'effetto delle dimensioni finite dei nuclei, dovette cambiare il valore di D diminuendo il valore di Z usando in particolare un foglio di alluminio ($Z = 13$) anziché di oro. I risultati, ottenuti sempre con particella alfa ($z = 2$) di energia $E_k = 7.7$ MeV, mostrarono in effetti che per scattering molto prossimo a $\theta = 180^\circ$ si notavano deviazioni apprezzabili

dalla formula trovata per la sezione d'urto. Assumendo che la deviazione avvenisse proprio a 180° ricavo', nel **1919**, una prima stima delle **dimensioni del nucleo** direttamente dal valore della distanza di massimo avvicinamento D ottenendo

$$r_0 \sim D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{26e^2}{E_k} = 4.9 \cdot 10^{-15} m$$

(oggi sappiamo che il raggio atomico dell'alluminio vale $3.6 \cdot 10^{-15} \text{ m} = 3.6 \text{ fm}$).

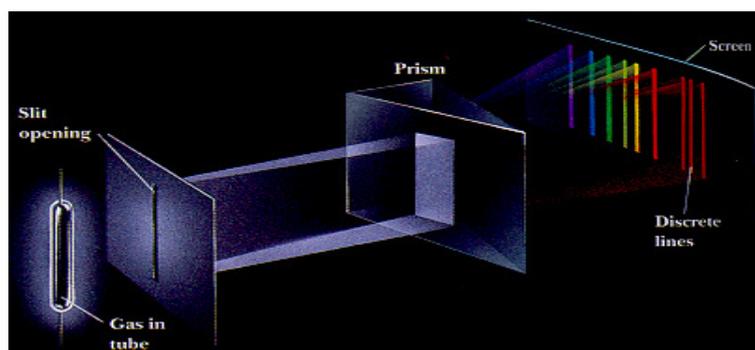
Il modello di atomo che discende dalle osservazioni di Rutherford e' quindi quello di un **atomo di tipo planetario** in cui gli elettroni si muovono intorno a un nucleo che contiene circa il 99.95% della massa dell'atomo, su orbite di dimensioni dell'ordine dei raggi atomici che risultano essere $10^4 \div 10^5$ volte maggiori delle dimensioni del nucleo (considerabile quindi sostanzialmente puntiforme), determinate dall'equilibrio tra forza centrifuga e attrazione coulombiana.

Per confronto si consideri che il rapporto tra l'orbita della terra e il raggio del sole vale circa $2 \cdot 10^2$ e che il sole rappresenta il 99.88% della massa dell'intero sistema solare. Se pero' confrontiamo il rapporto tra la distanza dell'elettrone piu' esterno dell'oro e le dimensioni del nucleo con quella dell'ultimo dei pianeti e le dimensioni del sole i due differiscono appena di un fattore 2!!

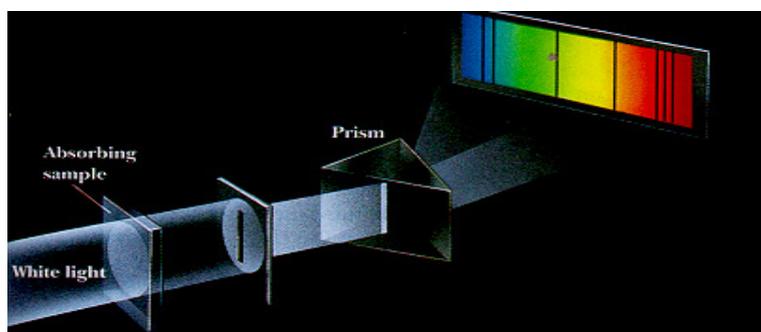
Capitolo 2

La spettroscopia e l'atomo di Bohr

Per **spettroscopia atomica** si intende lo studio degli spettri di radiazione elettromagnetica **emessa** e/o **assorbita** da parte di atomi isolati (generalmente in fase gassosa). L'evidenza sperimentale che tali spettri sono **spettri discreti**, costituiti cioè da righe spettrali le cui frequenze sono ben definite e che si presentano sotto forma di "serie" regolari, ha messo in crisi i modelli atomici classici, tanto quello a "plum pudding" di Thomson che quello planetario di Rutherford e ha condotto Bohr ad ipotizzare la quantizzazione delle energie dell'elettrone atomico. Questa ipotesi sarà, come vedremo, la base di partenza per la costruzione della **meccanica quantistica**.



SCHEMA DI ESPERIMENTO DI EMISSIONE



SCHEMA DI UN ESPERIMENTO DI ASSORBIMENTO

2.1 Le serie spettrali

Gia agli inizi dell'800 i chimici avevano scoperto che mettendo su una **fiamma** polveri di varie sostanze si potevano ottenere (negli *spettri di emissione*) colori diversi e che l'analisi spettrale di questi colori poteva essere usata per identificare le sostanze che la producevano.

Nello stesso periodo si scopriva (Joseph von Fraunhofer, 1814) che lo spettro della luce solare, correttamente interpretato per la prima volta da Newton (1666), presentava molte sottili linee buie (dovute all'*assorbimento* atomico da parte dell'atmosfera solare).

Nel **1849** Foucault (quello della misura della velocità della luce) collegò i due fenomeni osservando che una riga emessa dalla scarica di un arco tra elettrodi di carbone coincideva, in lunghezza d'onda, con una delle righe buie dello spettro solare, indicata con la lettera *D* da Fraunhofer; mostrò anche che la riga *D* diventava ancora più buia se si faceva passare la luce solare attraverso la scarica dell'arco. Si stabilì quindi, dopo prove con altre sostanze (l'ossigeno in particolare) che le righe buie erano righe di assorbimento dell'atmosfera solare e che gli atomi di carbonio che **emettevano** la riga *D* nella scarica potevano anche **assorbire** alla stessa frequenza. Questo stabiliva la **natura risonante** del fenomeno aprendo la strada ai modelli oscillatori dell'atomo.

Una grande quantità di lavoro sistematico sugli spettri di emissione e di assorbimento degli elementi, fatto soprattutto da **Bunsen** (che inventò il bruciatore adatto!!) e da **Kirchoff** portò, nei primi anni successivi al 1860, all'individuazione degli spettri caratteristici di più di 20 elementi, tra questi anche molti fino ad allora sconosciuti come i gas nobili ed in particolare l'elio. Tuttavia, non conoscendo la struttura dell'atomo, non si aveva nessuna idea precisa del perché gli atomi assorbissero ed emettessero tranne per il fatto che questa era una indicazione che avevano una **struttura interna** e che le frequenze dovevano essere le **frequenze caratteristiche** dei moti interni degli elettroni atomici che emettevano ed eventualmente assorbivano radiazione elettromagnetica come i risonatori Plankiani.

Peraltro questa constatazione poneva il problema, cui abbiamo già accennato, (Maxwell 1875) della assenza *del contributo dei gradi di libertà interni ai calori specifici dei gas*.

Spettri di emissione dell'idrogeno

Il primo a scoprire delle **regolarità** nelle frequenze delle righe spettrali di emissione fu il matematico svizzero **Johann Jakob Balmer** (1860), analizzando sui dati dell'*idrogeno* il cui spettro fu osservato per primo dello svedese Angstrom. Balmer, che era appassionato di numerologia, scoprì che le lunghezze d'onda delle righe di emissione osservate per l'idrogeno ($\lambda = 656.210 \text{ nm}$, 486.074 nm , 434.01 nm , e 410.12 nm) potevano essere ottenute assumendo la semplice formula

$$\lambda = b \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right)$$

con $n = 3, 4, 5, 6$ e con $b = 364.56 \text{ nm}$. Questo gli consentì di predire l'esistenza delle righe con $n = 7, 8$ etc. che fu presto confermata sperimentalmente. La formula rappresenta una serie di righe che partendo dal valore $\lambda = b \frac{9}{5} = 656.210 \text{ nm}$ (rosso), ottenuto con $n = 3$, decrescono infittendosi verso quella che si chiama **testa di serie** (o limite della serie) data dal limite per $n \rightarrow \infty$, ovvero da $\lambda_{\text{lim}} = b = 364.56 \text{ nm}$ (vicino ultravioletto).

La formula diventa ancora più interessante se viene riscritta, come fece il fisico svedese **Johannes (Janne) Robert Rydberg**, in termini dell'inverso della lunghezza d'onda (e' in questo contesto che storicamente nascono i **numeri d'onda** e la loro misura in unita' cm^{-1}), ovvero

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{4}{b} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

dove abbiamo introdotto la costante detta appunto di **Rydberg** data, per l'idrogeno da, $R_H = \frac{4}{b} \simeq 109700 \text{ cm}^{-1}$ (il valore oggi accettato e' $R_H = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$). In questa forma i valori possibili per la serie di Balmer partono da $\frac{\nu}{c} = \frac{5}{36} R_H = 15241 \text{ cm}^{-1}$ per *crescere* sino ad arrivare alla testa di serie a $\frac{\nu_{\infty}}{c} = \frac{1}{4} R_H = 27435 \text{ cm}^{-1}$

Questa scrittura della formula suggerisce un'ulteriore generalizzazione, successivamente proposta da Rydberg stesso (1888, che però si diceva all'oscuro del lavoro di Balmer), ovvero che si potessero trovare righe di emissione anche alle frequenze date da

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.1)$$

con $p = 1, 2, 3, 4, 5$ e con $n = p + 1, p + 2, p + 3 \dots$

A p fissato conviene rileggere la formula come

$$\frac{\nu}{c} = \frac{\nu_{\infty}}{c} - \frac{R_H}{n^2} \quad (2.2)$$

dove si vede che questa fornisce una **famiglia di serie**, ciascuna caratterizzata da un valore di $\frac{\nu_{\infty}}{c} = \frac{R_H}{p^2}$, che presero i nomi dei loro scopritori; le più importanti sono:

Nome della serie	p	Parte da $\frac{\nu}{c} = \frac{2p+1}{p(p+1)^2} R_H =$	arriva a $\frac{\nu_\infty}{c} = \frac{R_H}{p^2} =$
<i>Lyman</i>	1	$\frac{3}{4} R_H = 82203 \text{ cm}^{-1}$	$R_H = 109700 \text{ cm}^{-1}$
<i>Balmer</i>	2	$\frac{5}{36} R_H = 15241 \text{ cm}^{-1}$	$\frac{1}{4} R_H = 27435 \text{ cm}^{-1}$
<i>Paschen</i>	3	$\frac{1}{36} R_H = 3048 \text{ cm}^{-1}$	$\frac{1}{9} R_H = 12193 \text{ cm}^{-1}$
<i>Brackett</i>	4	$\frac{9}{25 \cdot 16} R_H = 2469 \text{ cm}^{-1}$	$\frac{1}{16} R_H = 6858$
<i>Pfund</i>	5	$\frac{11}{25 \cdot 36} R_H = 1341 \text{ cm}^{-1}$	$\frac{1}{25} R_H = 4390 \text{ cm}^{-1}$

La serie di Lyman fu trovata nel 1914 ed e' tutta nell'UV, quella di Balmer come abbiamo visto abbraccia il visibile e il vicino UV, quella di Paschen era nota sin dal 1908 ed abbraccia il visibile e il vicino infrarosso mentre le ultime due sono tutte nell'infrarosso piu' o meno lontano.

Spettri di emissione degli idrogenoidi

La formula di Rydberg si dimostro' funzionare molto bene, oltre che per l'atomo di idrogeno, anche per altri atomi, o meglio ioni, detti **atomi idrogenoidi** (o *hydrogenic atoms*) ovvero ioni costituiti da nuclei di atomi piu pesanti dell'idrogeno con un solo elettrone residuo. Per descrivere le serie spettrali di questi era sufficiente moltiplicare per il numero atomico Z al quadrato e si ritoccare di pochissimo il valore numerico della costante di Rydberg ottenendo la formula di **Rydberg-Ritz**, ovvero

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_Z Z^2 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.3)$$

In particolare per l'idrogeno $Z = 1$, $R_1 = R_H$ mentre per tutti i nuclei con Z abbastanza grande (diciamo maggiore di 10) R_Z coincideva con il cosiddetto *valore universale* indicato con $R_\infty = 109737.31 \text{ cm}^{-1}$.

Spettri di emissione dei metalli alcalini

Rydberg scopri' anche che i **metalli alcalini** (litio, sodio, potassio, ecc...non ionizzati!!) presentavano ciascuno tre serie spettrali, distinguibili per l'aspetto caratteristico delle loro righe spettrali e chiamate per questo *Principle*, *Sharp* e *Diffuse*, che potevano essere descritte ciascuna da un'espressione simile alla formula di Rydberg per l'idrogeno ossia

$$\frac{\nu}{c} = \frac{\nu_\infty}{c} - \frac{R}{(m + \delta)^2}; \quad \text{con } m = 2, 3 \text{ e } 4 \quad (2.4)$$

dove δ e' una costante empirica, dipendente sia dal tipo di metallo che dalla serie considerata, e ν_∞ rappresenta la testa di serie dipendente anche essa dal metallo e dalla serie considerata. Scopri' inoltre che le tre serie erano **correlate** tra loro (la S e la D avevano lo stesso limite ν_∞ , il limite della P meno quello comune tra S e D davano il primo termine della P , mettendo $m = 1$ nella serie S si otteneva il primo termine della P cambiato di

segno) per cui erano sufficienti solo 3 grandezze caratteristiche, ad esempio δ_p , δ_s e δ_d , per descrivere tutte e tre le serie di un dato metallo essendo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\nu}{c} = R \left[\frac{1}{(1+\delta_s)^2} - \frac{1}{(m+\delta_p)^2} \right]; \quad m = 1, 2, 3, \dots (\text{Principle}) \\ \frac{\nu}{c} = R \left[\frac{1}{(1+\delta_p)^2} - \frac{1}{(m+\delta_s)^2} \right]; \quad m = 2, 3, 4, \dots (\text{Sharp}) \\ \frac{\nu}{c} = R \left[\frac{1}{(1+\delta_p)^2} - \frac{1}{(m+\delta_d)^2} \right]; \quad m = 2, 3, 4, \dots (\text{Diffuse}) \end{array} \right.$$

Una quarta serie detta *Fundamental* fu scoperta da Arno Bergmann nel 1907.

Spettri di emissione di altri atomi

L'estensione agli **altri atomi** risulterà cosa assai più complicata. In tutti gli atomi, per quanto complessi, si riscontrarono tuttavia delle regolarità che vennero riassunte nel "*principio di combinazione*" (Ritz 1905). Questo asserisce che gli inversi delle lunghezze d'onda delle righe osservate possono sempre essere scritti come

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = T_p - T_n$$

ovvero come la differenza di due "*termini spettrali*" T_n ciascuno dei quali costituiva una serie più o meno complicata. Il principio di Ritz prevedeva quindi che, se per un dato atomo si identificano due righe a due valori del numero d'onda, diciamo $\frac{1}{\lambda_1}$ e $\frac{1}{\lambda_2}$, se ne troverà molto spesso un'altra alla frequenza somma. In altre parole, se si trovano due righe a

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\lambda_1} = T_p - T_n \\ \frac{1}{\lambda_2} = T_n - T_m \end{array} \right.$$

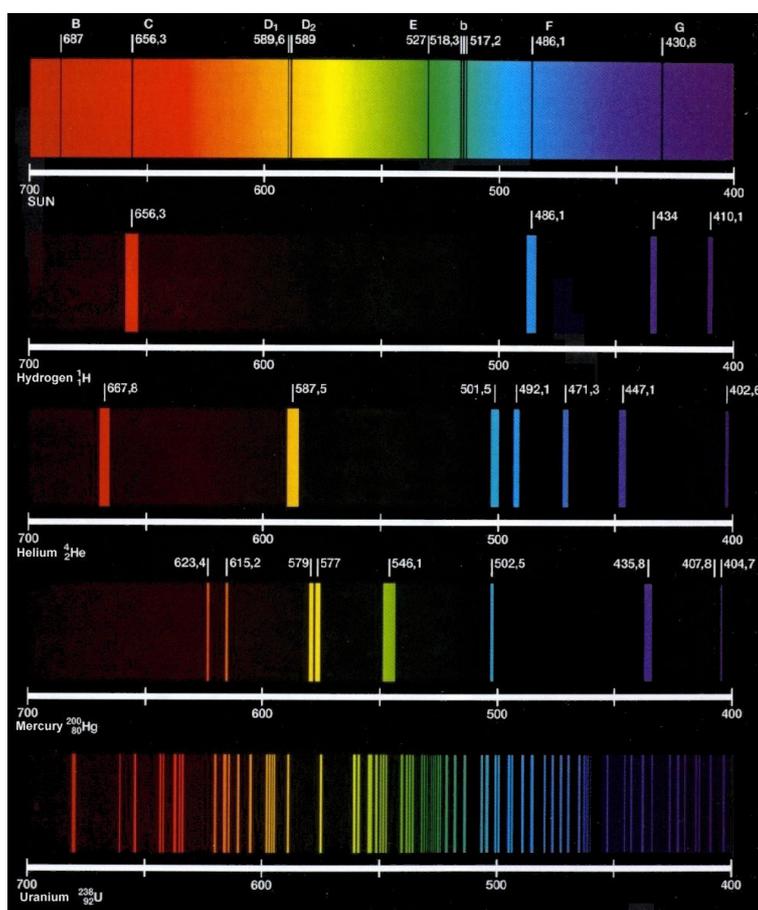
potrà esistere anche una riga a

$$\frac{1}{\lambda_3} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} = T_p - T_n + (T_n - T_m) = T_p - T_m$$

Il principio di Ritz sarà uno dei principi sui quali Heisenberg fonderà la **meccanica matriciale**, la prima formulazione della meccanica quantistica.

Spettri di assorbimento

L'esistenza di serie spettrali fu verificata anche negli spettri di *assorbimento* dove però le righe riscontrate erano **numericamente molto inferiori**. In particolare per l'idrogeno furono identificate solo le righe appartenenti alla **serie di Lyman** (ovvero quella con $p = 1$).



Spettro solare in cui si vedono le righe di Fraunhofer e gli spettri di emissione di alcuni atomi (idrogeno elio, mercurio e uranio) in funzione della lunghezza d'onda λ in nm.

2.2 L'atomo di idrogeno secondo Bohr

Questa messe di dati spettroscopici era però incompatibile con i modelli atomici esistenti. Sicuramente non erano compatibili con il **modello di Thomson** che non riusciva a riprodurre le regolarità delle serie spettrali con configurazioni stabili, ma neanche con il più recente **modello planetario di Rutherford**. Infatti se fosse stato l'elettrone orbitante ad emettere, come sembrava ragionevole, non si capivano diverse cose tra cui:

- La stabilità degli atomi: un elettrone accelerato lungo la sua orbita irraggia e irraggiando perde energia; un conto semplice mostra che l'elettrone dell'atomo di idrogeno dovrebbe collassare sul nucleo nel breve volgere di 10^{-11} s (vedi App. 7.2.1)

- Gli spettri di emissione dovrebbero essere dovuti al moto orbitale degli elettroni e quindi dovrebbero essere spettri continui: in un insieme di atomi dovrei poter trovare elettroni con diverse energie cinetiche e quindi diverse velocità orbitali.
- Le continue collisioni atomiche di un gas di atomi di una data sostanza dovrebbero comunque cambiare continuamente le energie dei loro elettroni mentre le righe spettrali risultavano inalterabili e caratteristiche della sostanza in questione

Il giovane fisico danese **Neils Bohr**, mettendo insieme le idee di Planck, Einstein e Rutherford (presso il cui laboratorio lavorava), riuscì ad elaborare il modello planetario in modo da riuscire a prevedere in primo luogo le dimensioni finite dell'atomo e successivamente ad interpretare le serie spettrali osservate. Il tutto è contenuto nella cosiddetta trilogia di Bohr costituita da tre lavori pubblicati nel 1913 e intitolati rispettivamente: 1. *On the Constitution of Atoms and Molecules (Part - I)*; 2. *Systems Containing only a Single Nucleus (Part -II)*; 3. *Systems Containing Several Nuclei (Part - III)*.

Lo stato stazionario e le dimensioni atomiche

Nel modello di Rutherford per l'atomo di idrogeno, il raggio r dell'orbita dell'elettrone (supposta circolare), che determina in sostanza le dimensioni dell'atomo, può assumere *qualsiasi valore* purché sia soddisfatta la condizione di equilibrio tra la forza centrifuga e la forza di attrazione radiale, ovvero purché

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}.$$

Non esiste cioè un *raggio atomico caratteristico*: cambiando la velocità dell'elettrone lo si potrà mettere sull'orbita che si vuole. A monte quindi dall'interpretazione dei risultati spettroscopici si poneva, come primo problema da risolvere, quello relativo agli atomi nel loro stato naturale e cioè perché avevano delle **dimensioni ben definite**.

Da questa condizione d'equilibrio discendono alcune importanti caratteristiche delle orbite circolari, infatti:

- Moltiplicando per r e dividendo per due si vede che in un'orbita circolare l'energia cinetica è sempre metà di quella potenziale cambiata di segno,

$$E_K = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) = -\frac{1}{2}V$$

e quindi l'energia totale è (negativa, trattandosi di uno stato legato) sarà

$$E = E_K + V = \frac{1}{2}V = -E_K$$

- Introducendo il momento angolare L di modulo

$$L = mvr$$

potremo anche scrivere

$$E_k = \frac{L^2}{2mr^2} = -E$$

- La frequenza di rotazione sara'

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{v}{2\pi r} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr^3}} = \frac{4\epsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{2}{m}} |E|^{\frac{3}{2}} \quad (2.5)$$

e' quindi proporzionale ad $r^{-\frac{3}{2}}$ o ad $|E|^{\frac{3}{2}}$ (e' la terza legge di Keplero per orbite circolari!), ma potra' anche essere scritta come

$$\nu = \frac{v}{2\pi r} = \frac{L}{2\pi mr^2} = -\frac{1}{2\pi} \frac{2E}{L}.$$

L'analisi dimensionale mostra tuttavia che, se si aggiunge alle grandezze fisiche caratteristiche dell'atomo planetario (e cioe': la massa m dell'elettrone, la sua carica e , e la costante dielettrica del vuoto ϵ_0) anche la recentemente scoperta costante di Planck h , si puo' realizzare una grandezza con dimensioni fisiche di una lunghezza mediante la relazione

$$r \propto \frac{\epsilon_0 h^2}{me^2}$$

Questo suggeri' che la quantizzazione alla Planck-Einstein doveva avere a che fare con il problema visto che gli oscillatori delle pareti della cavita' dovevano ormai essere identificati con gli atomi. Bohr comincio' quindi a pensare che una relazione del tipo $E = h\nu$ dovesse valere anche per l'elettrone atomico nello stato fondamentale di equilibrio, a patto di individuare opportunamente un energia E ed un frequenza ν caratteristiche del sistema. Per quanto riguarda la frequenza ν , l'unica scelta possibile e' la frequenza di rotazione che, come abbiamo visto puo' espressa in funzione di r essendo

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr^3}} \quad (2.6)$$

(anche questa nell'atomo di Rutherford puo' assumere qualsiasi valore!); per la scelta dell'energia da quantizzare Bohr scelse l'energia cinetica (perche' sempre positiva!) che, sempre espressa funzione di r , e' data da

$$E_K = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$

Imponendo la condizione quantica nella forma $E_K = h\nu$ si ottiene

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr^3}} \quad (2.7)$$

che, quadrata, puo' essere vista come un'equazione autoconsistente per il raggio che fornisce il valore

$$r = 4 \frac{\epsilon_0 h^2}{me^2 \pi} \simeq 0.2 \text{ nm} \quad (2.8)$$

in buon accordo con la stima delle dimensioni dell'atomo.

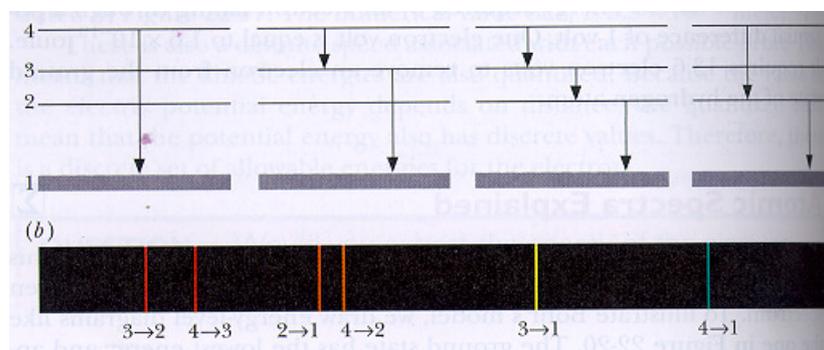
Questo e' stato il primo contributo di Bohr alla comprensione della struttura atomica: se l'energia cinetica viene quantizzata in termini della frequenza di rotazione si ottiene per *autoconsistenza* un valore ben determinato per il raggio atomico calcolabile usando grandezze universali. Una conseguenza che a meno di fattori numerici si ottiene anche con la sola analisi dimensionale una volta che si sceglie di coinvolgere la costante di Planck h . In effetti la considerazione di Bohr dimostra solo che, imponendo all'atomo un principio quantico, si possono ricavare come conseguenza le dimensioni dell'atomo stesso e che queste sono in ragionevole accordo con le aspettative. Il valore numerico cosi' ottenuto, come vedremo piu' avanti, sovrastima di un fattore 4 il valore che il modello di Bohr fornira' per l'elettrone dell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale.

I livelli stazionari e le righe spettrali

In tutto questo il ruolo dei risultati spettroscopici e abbastanza marginale, l'interesse iniziale di Bohr essendo rivolto alle proprieta' dello *stato fondamentale stazionario*. Solo in un secondo tempo, venuto a conoscenza, nel 1913, del lavoro di Balmer, ebbe l'intuizione di:

- generalizzare il concetto di *stato stazionario* estendendolo anche agli stati **eccitati** di energia definita E_n
- riformulare il principio quantico di Einstein attribuendolo alla relazione esistente tra le frequenze *emesse* durante una transizione tra stati stazionari e la loro differenza di energia. In pratica quando il sistema passa da uno stato n ad unostato p con $E_n > E_p$, viene emesso un unico quanto di radiazione elettromagnetica di frequenza

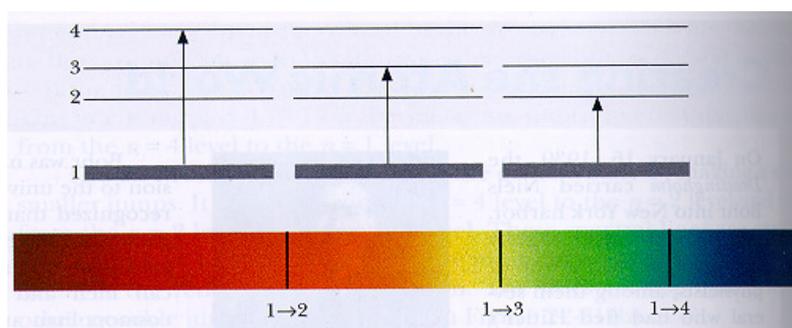
$$h\nu = E_n - E_p$$



Schema per lo spettro di emissione di un atomo secondo Bohr

Ne segue che, poiché normalmente gli atomi si trovano nello stato stazionario fondamentale E_1 , le frequenze di *assorbimento* saranno le sole frequenze per cui

$$h\nu = E_n - E_1.$$



Schema per lo spettro di assorbimento di un atomo secondo Bohr

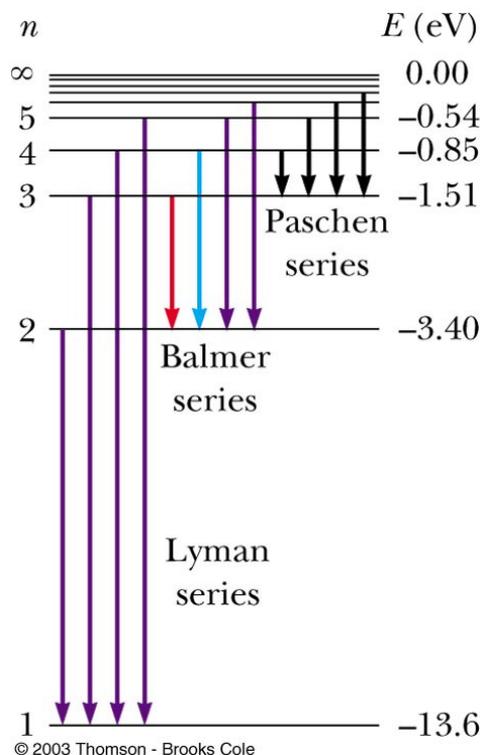
Con le ipotesi di Bohr si dava così un significato concreto ai termini spettroscopici T_n che governavano il principio di Ritz e si spiegava anche la presenza di un'unica serie (quella di Lyman) negli spettri di assorbimento dell'atomo di idrogeno.

In questa ipotesi la formula di Rydberg non solo implicava la natura discreta dei livelli energetici dell'elettrone ma forniva la struttura energetica dei livelli stessi, ovvero la **regola di quantizzazione delle energie per l'elettrone atomico**, che dovevano essere data da

$$E_n = -hcR_H \frac{1}{n^2} = -E_0 \frac{1}{n^2}; \quad \text{con} \quad n = 1, 2, 3, 4, 5... \quad (2.9)$$

In questo schema lo stato con $n = 1$ rappresenta lo stato fondamentale, quello a energia più bassa data da $E_{n=1} = -E_0 = -hcR_H$ dove $E_0 = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$ pari a 13.6 eV, mentre lo stato con $n = \infty$ corrisponde all'ultimo degli stati legati prima della ionizzazione.

Poiche' $E_1 - E_\infty = E_0$ questo valore rappresenta l'**energia di ionizzazione** dell'atomo.



Le serie spettrali nell'interpretazione di Bohr

Tutti i livelli di energia dati dalla formula sono ovviamente negativi trattandosi di stati legati.

Altre grandezze quantizzate

Avendo assunto **orbite circolari per l'elettrone e' facile vedere che esistono** regole di quantizzazione anche per l'energia cinetica e potenziale che saranno date rispettivamente da

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = 2E_n = -\frac{2E_0}{n^2}$$

e da

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2 = -E_n = \frac{E_0}{n^2}$$

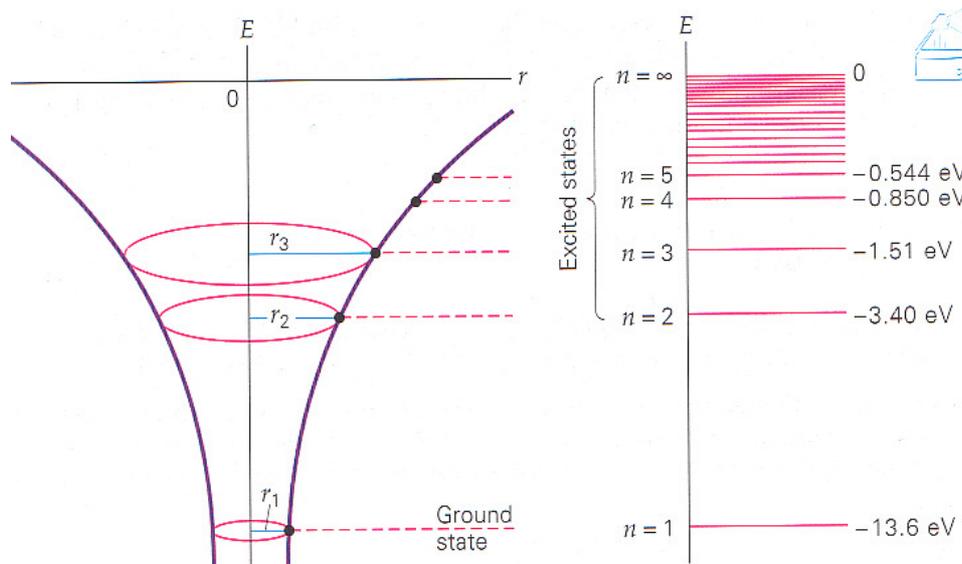
Queste implicano ovviamente regole di quantizzazione per i *raggi atomici*, e per le *velocita'* come pure per il modulo del *momento angolare* $L = mvr$ risultando:

$$\begin{cases} r_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2hcR_H} n^2 = r_0 n^2 \\ v_n = \sqrt{\frac{2E_k}{m}} = \sqrt{\frac{2hcR_H}{m} \frac{1}{n}} = v_0 \frac{1}{n} \\ L_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2 \sqrt{\frac{m}{2hcR_H}} n = L_0 n \end{cases} \quad (2.10)$$

Le grandezze r_0 , v_0 ed L_0 , insieme a $-E_0$, rappresentano i valori che le grandezze quantizzate assumono nello stato fondamentale ($n = 1$). Ovviamente queste non sono indipendenti tra loro in quanto sono tutte esprimibili in termini del valore (per ora un dato sperimentale!) della costante R_H ; in particolare avremo

$$hcR_H = E_0 = \frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r_0} = \frac{L_0^2}{2mr_0^2}.$$

Le formule che esprimono la quantizzazione delle orbite circolari dell'atomo di idrogeno in termini della costante sperimentale R_H costituiscono il secondo grande passo compiuto da Bohr nella comprensione della fisica dell'atomo.



Livelli energetici e orbite quantizzate dell'atomo di Bohr

La quantizzazione del momento angolare e il principio di corrispondenza

Tra queste, la quantizzazione del momento angolare è particolarmente interessante; infatti poiché il momento angolare L ha le stesse dimensioni fisiche della costante h , si potrà scrivere la condizione di quantizzazione nella forma

$$L_n = nKh$$

dove la costante K e' un **numero adimensionale**, noto il quale si potrebbe esprimere L_0 , e quindi la costante R_H , in termini dalle grandezze fondamentali m ed e , e dalle costanti universali c , ϵ_0 ed h essendo in particolare

$$R_H = \frac{1}{K^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{2h^3c}$$

e questo senza bisogno di conoscere i risultati della spettroscopia!!

Bohr riuscì a calcolare *teoricamente*, il valore di questa costante numerica, che risulta essere pari a $1/2\pi$, introducendo quello che e' noto come il **Principio di Corrispondenza**. Questo principio diventera' il primo strumento teorico, fondamentale per lo sviluppo della meccanica quantistica ai suoi albori. Secondo questo principio, quando siamo nel limite macroscopico, generalmente raggiungibile per valori elevati del numero quantico n , l'emissione dovuta ad una transizione tra due livelli adiacenti deve avere la stessa frequenza ν_{Cl} prevedibile classicamente, ovvero si deve poter porre

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (E_{n+1} - E_n) = h\nu_{Cl} = \frac{h}{T_{Cl}} \quad (2.11)$$

Il principio ovviamente e' soddisfatto perfettamente, anche a prescindere dal limite $n \rightarrow \infty$, dalla quantizzazione gia' nota per l'oscillatore armonico

$$E_n = nh\nu$$

essendo in questo caso la frequenza ν una costante data proprio dalla frequenza classica dell'oscillatore.

Per l'elettrone atomico invece la frequenza del moto classico non e' costante e dipendera' da n essendo.

$$\nu_{Cl} = \frac{v_n}{2\pi r_n} = \frac{v_n^2}{2\pi v_n r_n} = -\frac{1}{2\pi} \frac{2E_n}{L_n} = \frac{1}{2\pi} \frac{2E_0}{L_0} \frac{1}{n^3}$$

Per rispettare il principio di corrispondenza dovremo quindi imporre che, quando l'elettrone atomico transisce tra due orbite adiacenti con n molto grande (tanto per fissare le idee diciamo dell'ordine di 10^5) la frequenza della radiazione emessa coincide con la frequenza che emetterebbe classicamente l'elettrone rotante nello stato di numero quantico n .

Dalla regole di quantizzazione dell'energia otteniamo

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta E = E_0 \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right] = \frac{2E_0}{n^3} \quad (2.12)$$

per cui, imponendo il principio di corrispondenza, si ottiene

$$\frac{2E_0}{n^3} = \frac{h}{2\pi} \frac{2E_0}{L_0} \frac{1}{n^3}$$

ovvero

$$L_0 = \frac{h}{2\pi} \quad \text{da cui} \quad K = \frac{1}{2\pi}$$

Stabilito il valore di K , Bohr pote' quindi calcolare il valore della costante di Rydberg partendo dalle costanti fisiche fondamentali ottenendo

$$R_{Bohr} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} = 109737.31 \text{ cm}^{-1} = 13.6056923 \text{ eV}$$

in ottimo accordo con i dati sperimentali che, come abbiamo visto, prevedevano $R_H = \frac{4}{b} = 109700 \text{ cm}^{-1}$ (o piu' precisamente $R_H = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$). Come discuteremo meglio dopo, il valore teorico di R_{Bohr} andra' confrontato, trovando un'accordo ancora piu' sorprendente, con il valore della costante $R_\infty = 109737.31 \text{ cm}^{-1}$ degli idrogenoidi pesanti!

Con l'espressione trovata da Bohr per la costante di Rydberg siamo ora in grado di esprimere tutte le altre costanti di quantizzazione E_0 , r_0 e v_0 , **in termini di sole costanti universali** ottenendo

$$\begin{cases} L_0 = \hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \\ r_0 = (4\pi\epsilon_0) \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0.0529 \text{ nm} \\ v_0 = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{\hbar} = 2.18 \cdot 10^6 \text{ m/s} \\ E_0 = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m e^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV} \end{cases}$$

E' questo il terzo grande contributo di Bohr alla comprensione della fisica dell'atomo.

- Si noti che r_0 rappresenta il raggio dell'elettrone nello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno ($n = 1$); come gia' abbiamo annunciato questo e' 4 volte piu' piccolo di quello trovato precedentemente da Bohr stesso sulla base di semplici considerazioni dimensionali.
- Si noti anche che la quantizzazione di L non contiene **nessuna caratteristica specifica dell'atomo** (quali ad esempio massa dell'elettrone, carica dell'elettrone, carica del nucleo.....) ma solo la costante di Planck. A ben vedere non c'e' nessuna traccia che si parli di atomi!!
- Sebbene la visione odierna dell'atomo fornita dalla **meccanica quantistica**, cui accenneremo piu' avanti, differisca abbastanza da quella semiclassica dell'atomo di Bohr, l'energia dello stato fondamentale E_0 , il raggio di Bohr r_0 e la quantizzazione del momento angolare continueranno a giocare un ruolo fondamentale. In particolare $-E_0$ rappresenta tuttoggi **rigorosamente** l'energia dello stato fondamentale, mentre r_0 rappresenta la distanza dal nucleo dove e' massima la probabilita' di trovare l'elettrone quando questo si trova nello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. La quantizzazione del momento angolare poi, anche se assumerà una forma leggermente diversa, costituisce uno dei pilastri della meccanica quantistica.

- Si noti anche il **principio di corrispondenza** puo' essere usato per ottenere, anche se in forma approssimata e valida a rigore solo per n grandi, le regole di quantizzazione per diversi sistemi fisici! (vedi App. 7.2.2)

La costante di struttura fine

La combinazione di costanti fisiche data da

$$\alpha = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{\hbar c} \quad (2.13)$$

e' una **grandezza adimensionale** che vale secondo le stime piu' recenti $1/\alpha = 137.035999084(51)$ e prende il nome di *costante di struttura fine*. In termini di α e della lunghezza d'onda di Compton $\lambda_C = \frac{h}{mc}$ si ottiene

$$R_{Bohr} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} = \frac{\alpha^2}{2\lambda_C}$$

e le costanti che compaiono nelle condizioni di quantizzazione possono essere riscritte come

$$\begin{cases} v_0 = \alpha c \\ r_0 = \frac{1}{\alpha} \left[\frac{h}{mc} \right] = \frac{1}{\alpha^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \\ E_0 = \frac{\alpha}{2} mc^2 \end{cases}$$

Si vede cosi' che il valore di r_0 puo' essere interpretato come quello a cui l'energia potenziale uguaglia quella relativistica a riposo a meno di un fattore $\frac{1}{\alpha^2}$, ma puo' anche essere riscritto in termini di λ_C come

$$r_0 = \frac{1}{\alpha} \frac{h}{2\pi mc} = \frac{\lambda_C}{2\pi\alpha}$$

Inoltre, ricordando l'espressione per il raggio classico dell'elettrone r_e , abbiamo

$$r_e = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{mc^2} = \alpha \frac{\lambda_C}{2\pi} = \alpha^2 r_0$$

Al suo apparire il modello di Bohr sembrava porre piu' problemi di quanti non ne risolvesse; in particolare Rutherford, presso cui Bohr aveva lavorato, aveva serie perplessita':

- transizioni tra due orbite circolari avrebbero dovuto classicamente avere a che fare con le due frequenze caratteristiche dei moti orbitali; che legame c'era con la frequenza della transizione??

- come fa' l'elettrone, che si trova ad esempio in $n = 3$, a sapere a che livello finira' ($n = 2$ o $n = 1$) quando emette ??

Lentamente pero' emersero diversi fatti sperimentali che, nonostante le obiezioni suddette, rafforzarono molto la credibilita' del modello; tra questi ricordiamo:

- la capacita' del modello di interpretare anche le serie di emissione degli atomi idrogenoidi
- i risultati sperimentali di Frank e Hertz
- l'interpretazione della legge di Mosley sulle righe di emissione dei raggi X atomici che consenti' di calcolare accuratamente Z anche per gli atomi pesanti e a prevedere l'esistenza di alcuni elementi mancanti nella tabella periodica, in particolare quelli con $Z = 42, 43, 72, 75$ (Molibdeno, Tecnezio, Hafnio e Rhenio)

2.3 Gli atomi idrogenoidi

Assumendo inalterata la quantizzazione del momento angolare, nell'ambito della teoria di Bohr, i risultati ottenuti per l'atomo di idrogeno possono essere immediatamente **estesi agli atomi idrogenoidi** (quelli costituiti da ioni di atomi pesanti aventi un solo elettrone) per i quali il nucleo e' carico Ze anziche e . Infatti, poiche nella quantizzazione di L non compare nessun riferimento specifico alle caratteristiche atomiche, possiamo assumere che anche per gli idrogenoidi dovra' essere $L_n = \hbar n$. Si potra' a questo punto utilizzare la relazione cinematica per l'orbita circolare con nucleo carico Ze per ottenere

$$L^2 = m^2 v^2 r^2 = m r^2 2E_k = -m r^2 V = \frac{m r Z e^2}{4\pi\epsilon_0} = (\hbar n)^2$$

e ricavare cosi' la quantizzazione di r_n

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} \frac{1}{Z} n^2 = \frac{1}{Z} r_0 n^2$$

e successivamente quella di v_n

$$v_n = \frac{L_n}{m r_n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} Z \frac{1}{n} = Z v_0 \frac{1}{n}$$

e di E_n

$$E_n = \frac{1}{2} V = -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_n} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m e^4}{2\hbar^2} Z^2 \frac{1}{n^2} = -Z^2 E_0 \frac{1}{n^2}$$

Per gli **idrogenoidi** varranno quindi le seguenti regole di quantizzazione:

$$\begin{cases} L_n = \hbar n \\ r_n = Z^{-1} r_0 n^2 = Z^{-1} \frac{1}{2\pi\alpha} \lambda_c n^2 \\ v_n = Z v_0 \frac{1}{n} = Z \alpha c \frac{1}{n} \\ E_n = -Z^2 E_0 \frac{1}{n^2} = -Z^2 \frac{\alpha}{2} m c^2 \frac{1}{n^2} \end{cases}$$

dove r_0 , v_0 ed E_0 sono le stesse dell'atomo di idrogeno; i risultati per gli idrogenoidi sono quindi e facilmente ricavabili con la sostituzione $e^2 \rightarrow Ze^2$ a partire da quelli dell'atomo di idrogeno

Si noti che:

- la dipendenza da Z dell'energia e' in perfetto accordo con la formula di Rayleigh-Ritz.
- tranne che per il momento angolare, i valori assunti nello stato fondamentale ($n = 1$) dalle grandezze quantizzate dipendono dal numero atomico Z essendo date rispettivamente da $r_0 Z^{-1} < r_0$, $v_0 Z > v_0$ e $-E_0 Z^2 > -E_0$
- in particolare la quantizzazione della velocità mostra che per $Z > 137$ si supererebbe la velocità della luce! Il modello di Bohr mette quindi un **limite superiore alla grandezza dei nuclei atomici**. Attualmente il nucleo più pesante identificato ha $Z = 118$. (Esistono tuttavia, oltre ad altri argomenti di tipo orbitale più sofisticati, anche argomenti di stabilità nucleare che pongono dei limiti alla pesantezza del nucleo).

La costante di Rydberg e la massa ridotta

Bisogna però osservare, come suggerì Sommerfeld, che le formule che definiscono r_0 , v_0 ed E_0 a partire da principi primi sono state ricavate assumendo che il nucleo di massa M sia fermo. In realtà, essendo l'atomo un sistema a 2 corpi, sarà il baricentro del sistema nucleo-elettrone a restare fermo mentre sia l'elettrone che il nucleo gli girano intorno! Come è noto il problema è equivalente ad avere una particella di *massa ridotta* μ che ruota intorno a un punto fisso dove μ è data da (vedi App. 7.2.3)

$$\mu_Z = \frac{Mm}{M+m} \quad (2.14)$$

e finisce quindi col dipendere dal numero atomico Z . L'espressione corretta per la costante di Rydberg per l'idrogeno e per tutti gli **idrogenoidi** sarà quindi data da

$$R_Z = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2\pi^2 \mu_Z e^4}{ch^3}$$

Questo effetto è responsabile della dipendenza della costante di Rydberg dal numero atomico Z dell'atomo idrogenoide. In particolare essendo la costante di Rydberg **proporzionale alla massa ridotta** potremo interpretare il valore R_{Bohr} , ottenuto da Bohr usando la massa dell'elettrone, come il valore corretto da assumere quando $M \rightarrow \infty$ (ovvero $Z \rightarrow \infty$) mentre per un valore arbitrario di Z dovremo usare

$$R_Z = R_\infty \frac{\mu_Z}{m} = R_\infty \frac{M}{M+m} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}}$$

Ovviamente per gli idrogenoidi più pesanti sarà $M \gg m$, e si avrà $\mu \simeq m$; ottenendo così il cosiddetto **valore universale** della costante di Rydberg

$$R_\infty = R_{Bohr} = 109737.316 \text{ cm}^{-1} \quad (2.15)$$

Al diminuire di M la costante di Rydberg diminuirà leggermente fino a raggiungere il valore minimo proprio per l'atomo di idrogeno per il quale, approssimando la massa del generico nucleone con quella del protone (ovvero ponendo $\eta = \frac{m}{M_p} \simeq (1836.1526675)^{-1}$), avremo $\frac{\mu Z}{m} = \frac{1}{1+\eta} \simeq 0.99945$ e quindi

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1+\eta} = 109677.58 \text{ cm}^{-1} < R_\infty. \quad (2.16)$$

che è il valore oggi ufficialmente accettato.

In questo contesto ha avuto particolare importanza storica la cosiddetta serie di **Pickering** osservata nello spettro della stella ζ **Puppis** (serie spettrale poi trovata anche in laboratorio da **Fowler**). Questa, insieme ad altre due serie sempre osservate da Fowler in laboratorio, erano state erroneamente assegnate all'atomo di idrogeno, per continuità con il comportamento delle serie dei metalli alcalini; in particolare la serie di Pickering sarebbe stata la serie S dell'idrogeno mentre quella di Balmer altro non sarebbe stata che la sua serie D! Ma queste nuove serie non erano previste dal modello di Bohr! Fu lo stesso Bohr a suggerire che queste serie erano prodotte non dall'idrogeno ma dall'**elio ionizzato**. Infatti secondo la teoria per gli idrogenoidi (trascurando gli effetti di massa ridotta) mettendo $Z = 2$, si ha per l'elio ionizzato

$$h\nu_{pn} = 4R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Le frequenze della serie di Pickering in particolare si ottenevano da questa formula mettendo $p = 4$ e $n = 5, 6, 7, \dots$ era ovvio quindi che, essendo per questi valori di p ed n

$$h\nu_{pn} = 4R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{\left(\frac{n}{2}\right)^2} \right),$$

per valori pari di n si sarebbero ottenute le stesse righe della serie di Balmer per l'idrogeno!. Tuttavia questa coincidenza è accidentale e deve scomparire se si tiene conto dell'effetto della **massa ridotta** perché, per l'elio ionizzato il prefattore, non sarà $4R_H$ ma

$$4R_{He} = 4 \frac{\mu}{m} R_H = \frac{M_p}{\frac{M_p}{m} + \frac{1}{4}} R_H = 4.001633 \cdot R_H$$

In conclusione se il modello atomico di Bohr era corretto, le righe della serie di Balmer dell'idrogeno dovevano essere leggermente spostate rispetto a quelle della serie con $p = 4$ dell'elio ionizzato. Questo fu effettivamente trovato sperimentalmente e il perfetto accordo numerico con la previsione teorica incrementò molto la credibilità del modello di Bohr.

Nel 1930 fu verificato l'effetto di massa ridotta anche sul deuterio, isotopo dell'idrogeno con $Z = 1$ e $M \simeq 2M_p$. Per nuclei più pesanti le variazioni sono sempre più piccole e

gli effetti di massa ridotta diventano presso trascurabili. Questi effetti possono diventare vistosi per i cosiddetti **atomi esotici** ottenuti sostituendo all'elettrone un mesone μ (di massa 207 volte maggiore) o un antiprotone (di massa 1836 volte maggiore).

In conclusione adottando le ipotesi di Bohr venivano spiegate in un sol colpo molte cose:

- le **dimensioni degli atomi**
- l'origine delle **serie spettrali di emissione**, ciascuna delle quali deriva da tutte le possibili transizioni di emissione verso un unico stato stazionario: lo stato fondamentale per la serie di Lyman, il primo eccitato per quella di Balmer e così via.....
- l'origine delle **serie spettrali di assorbimento**, possibili per atomi a temperatura ambiente solo per la serie di Lyman in quanto la temperatura non è sufficiente a popolare il primo livello eccitato che dista da quello fondamentale $\frac{3}{4}R_H = 10 \text{ eV} \gg K_B T_{amb} = 24 \text{ meV}$
- l'assenza, per lo stesso motivo, del contributo al **calore specifico** degli elettroni atomici, i cui gradi di libertà risultano "congelati" fino a temperature (per l'idrogeno) dell'ordine di

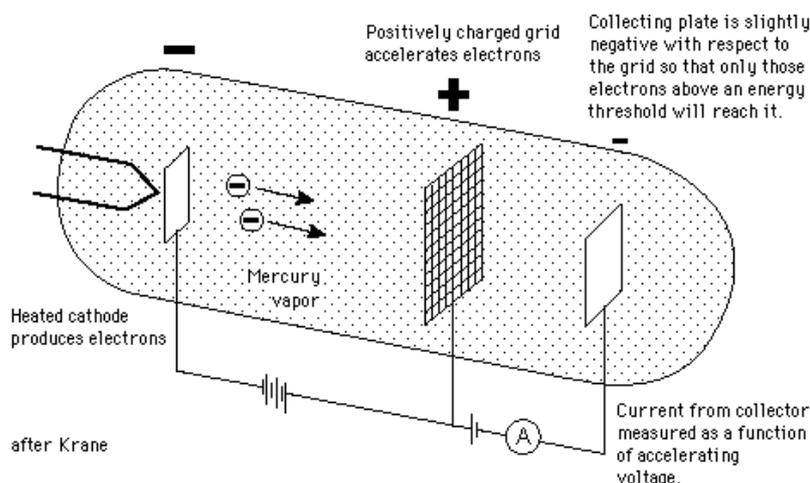
$$\frac{T}{T_{amb}} = \frac{10}{24 \cdot 10^{-3}} \simeq 420$$

ovvero $T \simeq 1.2 \cdot 10^5 \text{ K} \text{ !!!!}$

- gli effetti dettagliati del **numero atomico** Z sugli spettri degli idrogenoidi

2.4 L'esperienza di Frank e Hertz

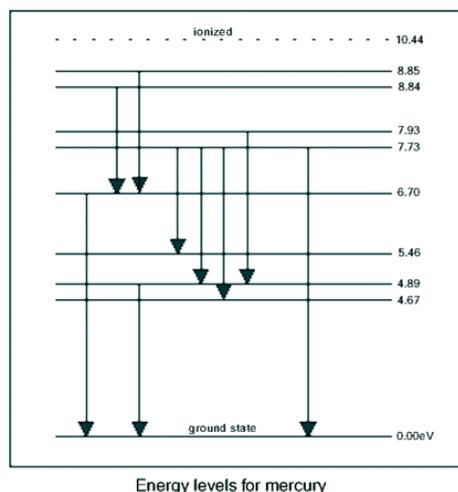
La conferma più diretta della teoria di Bohr sull'esistenza dei livelli energetici discreti degli atomi venne però nel 1914 grazie agli esperimenti di **James Frank** e **Gustav Hertz** (N.B. non Heinrich Rudolf quello delle onde elettromagnetiche!!).



Apparato sperimentale per l'esperimento di Frank e Hertz. Gli elettroni accelerati dalla differenza di potenziale V interagiscono con gli atomi di mercurio e devono superare il controcampo V_c tra la seconda griglia e l'anodo per poter essere rivelati.

Se i livelli energetici dell'atomo sono discreti, ci si deve aspettare che *qualunque meccanismo* di trasferimento di energia agli elettroni atomici (purché questi restino legati) avvenga per quantità discrete. In particolare la **diffusione anelastica di elettroni** dall'atomo dovrebbe presentare queste caratteristiche. Infatti nella collisione di un elettrone con un atomo, se si trascura il rinculo atomico nel bilancio energetico (la massa dell'atomo è molto maggiore di quella dell'elettrone diffuso, vedi anche App. 7.2.7), l'intera energia cinetica dell'elettrone è disponibile per l'eccitazione dei livelli elettronici dell'atomo.

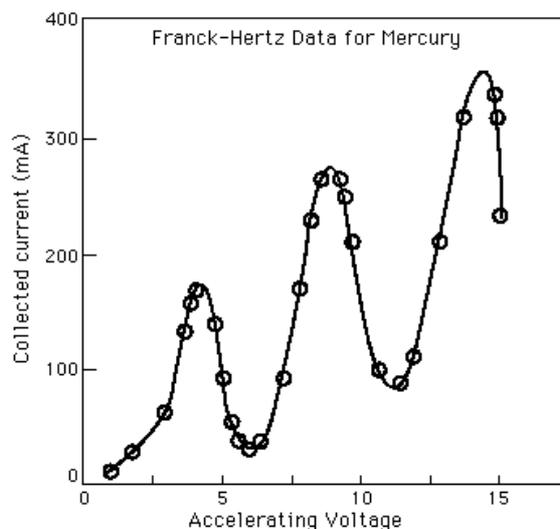
In particolare se si bombarda un gas di atomi, di Hg ($Z = 80$) ad esempio, con elettroni di bassa energia accelerati da un potenziale V si dovrebbe osservare al crescere di V , l'avvenuta eccitazione che può essere rivelata dalla comparsa di **fluorescenza** (cioè di radiazione riemessa dagli atomi quando si diseccitano, vedi figura), come pure dalla modifica degli spettri di assorbimento del gas (dovrebbero comparire **nuove righe spettrali** oltre a quelle della serie di Lyman essendoci anche atomi negli stati eccitati).



Schema semplificato dei livelli energetici dell'atomo di mercurio con indicate le prime transizioni permesse in emissione. La frequenza piu' bassa e' a 4.89 eV pari a 253.6 nm ma la transizione di piu' bassa energia e' in realta a 4.67 eV. La peiodicita' riscontrata nell'esperimento di Frank e Hertz e' con buona approssimazione 4.9 eV e puo' dipendere alquanto dalla geometria degli elettrodi

Nel loro esperimento Frank e Hertz svilupparono una tecnica ancora piu quantitativa che consiste nel rivelare gli stessi elettroni diffusi. In pratica si misura, al crescere del potenziale acceleratore V , il numero di elettroni che riescono a superare un debole controcampo V_c , tipicamente da 0.5 V a 1.5 V, dopo aver interagito con gli atomi di Hg , (in pratica tutti gli elettroni con energia cinetica superiore a eV_c). Se la distribuzione dei potenziali e' quella in figura, all'aumentare del potenziale acceleratore si osserva prima un aumento progressivo della corrente di elettroni (gli elettroni acquistano energia cinetica e un numero sempre maggiore raggiunge il catodo per effetto della **minore diffusione elastica e della diminuzione degli effetti di carica spaziale**); arrivati pero a un certo punto si osserva un brusco calo nel numero di elettroni in grado di superare il controcampo. Questo avviene quando l'energia cinetica iniziale degli elettroni raggiunge il valore corrispondente alla differenza di energia $E_2 - E_1$ tra il livello fondamentale e il primo livello eccitato (per il mercurio 4.9 eV circa); aumentando ancora l'energia degli elettroni incidenti il numero di quelli che superano il controcampo ritorna ad aumentare finche non ci si avvicina al valore di $2(E_2 - E_1)$ dove si osserva un altro brusco calo dovuto al fatto che, a meta' tragitto, l'elettrone aveva energia sufficiente ad eccitare un atomo ed ha potuto riacquistarne a sufficienza per eccitare un secondo atomo prima di incontrare il controcampo; cosi si osserveranno dei bruschi cali ogni volta che

$$eV = n(E_2 - E_1) \dots n = 1, 2, \dots$$



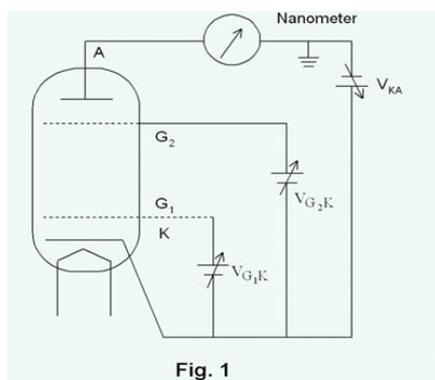
Risultati dell'esperimento di Frank e Hertz su vapori di mercurio (Hg)

In linea di principio si dovrebbero poter osservare anche le **altre transizioni** (sempre a partire dallo stato fondamentale) tra cui anche la ionizzazione. Per vedere queste altre transizioni serve in realtà una diversa configurazione degli elettrodi; in particolare per osservare i cali di corrente elettronica in corrispondenza delle diverse transizioni possibili

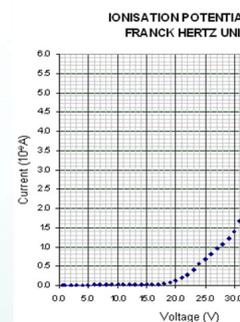
$$eV = (E_2 - E_1), (E_3 - E_1), (E_4 - E_1), \dots$$

conviene accelerare gli elettroni in vuoto per farli poi interagire con gli atomi in una regione senza campo, in modo che non perdano energia lungo il cammino nel momento in cui raggiungono e superano il valore di $E_2 - E_1$; i cali di corrente risultano comunque meno bruschi e complessivamente meno visibili soprattutto per le transizioni che si avvicinano alla ionizzazione.

Invece per misurare bene la ionizzazione conviene adottare una diversa configurazione di elettrodi rendendo l'anodo leggermente negativo rispetto al catodo in modo da raccogliere gli ioni prodotti anziché gli elettroni.



Schema degli elettrodi per misure di energia di ionizzazione, la griglia G1 serve solo a ridurre effetti di carica spaziale. Gli elettroni respinti dall'anodo sono di fatto raccolti tutti da G2 solo ioni positivi eventualmente presenti vanno all'anodo



Andamento della corrente anodica alla misura del potenziale di ionizzazione con $V_{G1K} = 1.5 \text{ V}$ e $V_{KA} = 3.0 \text{ V}$. a circa 15V e si osserva un cambiamento dovuto a doppie ionizzazioni

Capitolo 3

Raffinamenti del modello di Bohr

Negli anni successivi all'introduzione dell'ipotesi di quantizzazione nella fisica dell'atomo, che forniva una solida base per comprendere l'atomo di idrogeno e gli atomi idrogenoidi, furono aggiunti diversi contributi ed idee innovative tendenti a spiegare la maggiore complessità degli spettri osservati negli altri atomi con più elettroni. L'insieme di queste idee sfocerà più tardi nella **meccanica matriciale**, ad opera soprattutto del fisico tedesco **Werner Karl Heisenberg**, e nella **meccanica ondulatoria**, ad opera soprattutto del fisico matematico austriaco **Erwin Schroedinger**: due teorie inizialmente abbastanza diverse e quasi rivali; la prima era basata sull'uso del formalismo matriciale per rappresentare gli osservabili fisici, la seconda era nata per descrivere le proprietà ondulatorie della materia avanzate dal lavoro di **Louis De Broglie** (vedi più avanti). Fortunatamente si scoprì rapidamente che erano due formulazioni del tutto equivalenti di quella che oggi chiamiamo genericamente **meccanica quantistica**.

I passi più salienti di questo processo, che impiego' poco più di dieci anni, furono:

1. L'introduzione della quantizzazione di Sommerfeld-Wilson che consentiva di prevedere quantizzazioni per tutti i moti periodici. Questa, per l'elettrone atomico, portava all'introduzione di un secondo numero quantico, indipendente da quello n (detto **numero quantico principale** e che come nell'atomo di Bohr, quantizzava le energie dell'elettrone). Era il cosiddetto **numero quantico azimutale** k che descrive l'ellitticità quantizzata delle orbite in corrispondenza ai diversi valori del momento angolare dell'elettrone. Questa ulteriore quantizzazione si manifestava nella separazione energetica dei livelli elettronici, individuati dallo stesso numero quantico principale n , in un numero di n sottolivelli individuati dal numero quantico azimutale k ; tale separazione era trascurabile (dovuta solo ad effetti relativistici) per l'idrogeno e gli idrogenoidi ma spiegava gli spettri degli atomi a più elettroni, particolarmente dei metalli alcalini.
2. La scoperta empirica delle **regole di selezione**: non tutte le transizioni possibili tra i livelli identificati da n e k erano osservate.

3. La scoperta di una ulteriore quantizzazione detta *quantizzazione spaziale* corrispondente alle possibili orientazioni del piano dell'orbita in un numero pari a $2k + 1$ orientazioni diverse descritta da un ulteriore (terzo) numero quantico; questo venne detto **numero quantico magnetico** perché in presenza di campo magnetico si poteva ottenere una separazione in energia tra questi ulteriori sottolivelli (effetto Zeeman).
4. La scoperta del momento angolare e magnetico intrinseco dell'elettrone che comportava l'introduzione di un nuovo (quarto) numero quantico detto **numero quantico di spin** con due soli valori possibili (in corrispondenza di un momento magnetico parallelo e antiparallelo a quello orbitale). Con l'introduzione dello spin si spiegavano sia i dettagli delle transizioni osservate in campo magnetico che la presenza di una piccola separazione tra i sottolivelli magnetici anche in assenza di campo esterno;
5. infine, con l'introduzione del **principio di esclusione di Pauli**, che impediva a due elettroni dello stesso atomo di avere tutti e 4 i numeri quantici uguali, si otteneva una chiara interpretazione della tabella periodica degli elementi.

3.1 La quantizzazione di Sommerfeld-Wilson

Durante la I^a guerra mondiale (1916) il modello di Bohr per l'atomo di idrogeno (e per gli idrogenoidi) fu perfezionato da Arnold Sommerfeld, prendendo in considerazione anche la possibilità di orbite ellittiche. In realtà questi perfezionamenti oltre a migliorare l'accordo con i più recenti dati spettroscopici costituirono anche un importante **generalizzazione del principio quantico** che porterà successivamente alla nascita della meccanica quantistica. Sommerfeld fu maestro, tra gli altri, di Werner Heisenberg, Wolfgang Pauli, Peter Debye, Hans Bethe.

Prendendo spunto dal fatto che la quantizzazione dell'energia era stata osservata sempre per **moti periodici**, quali l'oscillatore armonico e il moto circolare uniforme in particolare, e che, in questo ultimo caso, la quantizzazione sembrava discendere da quella del momento angolare in base alla quale

$$L = mvr = pr = \frac{1}{2\pi} \oint p dr = n \frac{h}{2\pi}, \quad (3.1)$$

Arnold Sommerfeld e William Wilson proposero una formulazione generale della quantizzazione del moto, per i sistemi che presentavano **moti periodici** (detta anche regola di **Wilson -Sommerfeld**). Questa era ottenuta attraverso la **quantizzazione dell'azione** ovvero di integrali del tipo

$$\oint p_i dq_i = nh \quad \text{con} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

dove p_i sono i **momenti coniugati** alla variabile q_i dello spazio delle fasi, dati in generale da

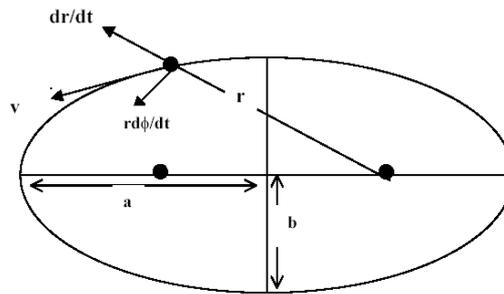
$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad (3.2)$$

dove \mathcal{L} e' la Lagrangiana del sistema, ovvero l'energia cinetica E_k meno quella potenziale V espresse in termini di q_i e \dot{q}_i .

Questa formulazione consentira' di generalizzare la condizione imposta da Bohr sull'orbita circolare (quantizzazione del momento angolare) ma potra' anche essere applicata a tutti i sistemi meccanici che presentino un moto periodico. Ad esempio si puo' usare per riottenere anche la quantizzazione dell'oscillatore armonico, di una particella in una scatola, di un rotatore libero ecc. (vedi App. 7.2.6). Il significato di tale condizione sara' piu' chiaro dopo che avremo introdotto le caratteristiche ondulatorie delle particelle e la lunghezza d'onda di DeBroglie; in effetti come vedremo, la regola di Wilson-Sommerfeld equivale ad imporre che, lungo un'orbita periodica, non ci siano interferenze distruttive dell'onda.

3.1.1 L'atomo di Bohr-Sommerfeld

Per applicare le regole di quantizzazione ad un **elettone orbitante** senza imporre restrizioni sulla forma dell'orbita bisogna tenere presente alcuni risultati di meccanica classica per il problema a due corpi con potenziale centrale attrattivo che riportiamo in appendice (vedi App. 7.2.4).



Parametri e grandezze cinematiche di un'orbita ellittica con $a > b$

Usando come coordinate generalizzate del moto di un elettone il raggio r e l'angolo ϕ , avremo per un idrogenoide generico

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

e, tenendo conto della massa ridotta,

$$E_k = \frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2}\mu \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right] = \frac{1}{2}\mu (\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2)$$

Essendo nel nostro caso $\frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} = 0$, i **due momenti coniugati** da quantizzare secondo la regola di Sommerfeld-Wilson saranno dati da:

$$\begin{cases} p_\phi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}} = \frac{\partial E_k}{\partial \dot{\phi}} = \mu r^2 \dot{\phi} = L = \text{cost.} \\ p_r = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = \frac{\partial E_k}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r} \end{cases}$$

Si rendera' quindi necessaria l'introduzione di **due numeri quantici**, detti azimutale k e quello radiale n_r tali che

$$\begin{cases} \oint p_\phi d\phi = kh \\ \oint p_r dr = n_r h \end{cases}$$

- Il **primo** integrale e' immediato; infatti il modulo del momento angolare rispetto al fuoco dell'orbita e' una quantita' conservata per cui avremo

$$\oint p_\phi d\phi = L \oint d\phi = 2\pi L = kh$$

ossia

$$L = \frac{1}{2\pi} kh$$

che e' la stessa quantizzazione trovata da Bohr!

- Il **secondo** integrale e' un po' piu' complicato da calcolare. Usando l'equazione dell'ellisse in coordinate polari, si ottiene (vedi App. 7.2.5)

$$\oint p_r dr = kh \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = n_r h$$

ovvero che il rapporto tra i semiassi dell'orbita' risulta quantizzato essendo dato da

$$\frac{a}{b} = \frac{n_r + k}{k}$$

Ovviamente mentre per n_r sono ammissibili tutti i valori interi compreso lo zero, mentre per k lo zero non e' ammesso in quanto rappresenterebbe l'**oscillazione pendolare dell'elettrone attraverso il nucleo** che classicamente non ha senso fisico. Questo equivale ad escludere lo stato a momento angolare nullo $L = 0$.

Usando le relazioni cinematiche per le orbite ellittiche, si puo' ricavare, da queste due quantizzazioni, anche quella per **il semiasse maggiore** che e' data da (vedi App. 7.2.4)

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu Z e^2} \frac{L^2}{\left(\frac{a}{b}\right)^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu Z e^2} (k + n_r)^2 = \frac{1}{Z} r_0 n^2$$

Nell'ultima uguaglianza abbiamo introdotto il cosiddetto **numero quantico principale**

$$n = k + n_r, \quad \text{con valori } n = 1, 2, 3, \dots$$

riottenendo, per il semiasse maggiore, la stessa formula di quantizzazione del raggio di Bohr per le orbite circolari!

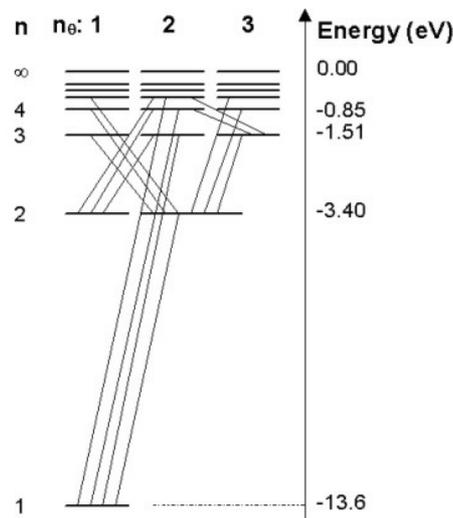
Poiche' l'energia dell'orbita ellittica dipende solo da a essendo

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{2a}$$

il numero quantico n determinera' univocamente anche l'energia dell'orbita essendo

$$E = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} = -Z^2 E_0 \frac{1}{n^2}$$

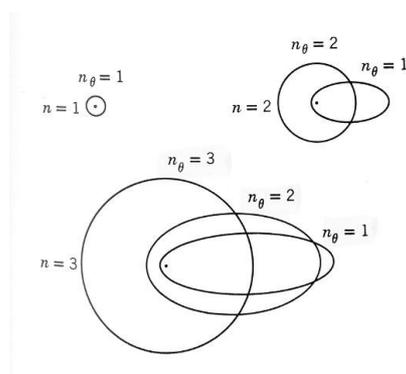
Anche in questo caso l'espressione **identica a quella dell'atomo di Bohr**, e, comparandovi solo il numero quantico principale n e' **indipendente dalla eccentricita'**!



Livelli di energia e transizioni permesse in base alle regole di selezione nell'atomo di idrogeno quantizzato alla Bohr-Sommerfeld. Il numero quantico azimutale e' indicato con n_θ anziche' con k

In conclusione, assumendo n e k come valori indipendenti (anzichè n_r e k), le condizioni quantiche per l'atomo (idrogenoide) di Bohr-Sommerfeld sono date da

$$\begin{cases} E = -Z^2 E_0 \frac{1}{n^2} & n = 1, 2, 3, \dots, \infty \\ a = \frac{1}{Z} r_0 n^2 \\ L = k \frac{h}{2\pi} & k = 1, 2, 3, \dots, n \\ \frac{a}{b} = \frac{n}{k} \end{cases}$$



Rappresentazione grafica delle orbite dell'atomo di Bohr-Sommerfeld per i primi tre valori del numero quantico principale n al variare del numero quantico azimutale k (in figura indicato con n_θ).

Il modello prevede quindi che, fissato il numero principale n (e quindi l'energia e il semiasse maggiore dell'orbita), esista un numero di orbite pari ad n con diversa eccentricità e diverso momento angolare ma **energeticamente degeneri** corrispondenti ai diversi valori possibili di $k = 1, 2, \dots, n$; più grande è k minore è l'eccentricità e maggiore il momento angolare. Si converrà che: **a)** nessuno dei due numeri quantici n e k potrà essere zero **b)** dovrà comunque essere $k \leq n$ affinché a resti il semiasse maggiore. In particolare per $k = n$ (ovvero $n_r = 0$) si avrà $a = b$ per cui si riotterranno le orbite circolari di Bohr.

Si noti che l'orbita circolare è quella col valore massimo ammesso per il momento angolare e che non c'è una regola di quantizzazione per la **velocità** visto che questa cambia continuamente lungo l'orbita ellittica.

Rimozione della degenerazione in k

La rilevanza del modello sta nel fatto che questa degenerazione in energia può venire meno a causa di due effetti molto diversi sin qui trascurati; questi sono da un lato gli **effetti relativistici** dell'elettrone in moto, presenti in tutti gli atomi, e gli **effetti di schermaggio**, presenti negli atomi a più elettroni. Il modello di Bohr-Sommerfeld, tenendo conto di

questi effetti, produrrà quindi una maggiore ricchezza di livelli energetici che potrà essere confrontata con i risultati spettroscopici. Diciamo subito che i primi sono di entità molto inferiore ai secondi per cui saranno chiaramente visibili solo in assenza dei secondi; saranno quindi rilevanti solo per l'atomo di idrogeno e per gli idrogenoidi dove non ci possono essere effetti di schermaggio.

- **Effetti relativistici.** Bohr stesso noto' che, poiché le velocità dell'elettrone sono, relativisticamente parlando, significative (ricordate $v_0 = \alpha c \simeq c/137$!), l'introduzione di effetti relativistici sulle orbite ellittiche avrebbe portato a una **rimozione della degenerazione in energia**; orbite più eccentriche, a parità di numero principale n , implicano velocità maggiori (in particolare quando l'elettrone è al perielio e all'afelio) e quindi una diversa correzione relativistica. Ovviamente lo **stato fondamentale** con $n = 1$ (e anche $k = 1$) non è mai degenere. L'entità di questa degenerazione produce una **struttura fine** delle righe spettrali che è stata prevista (e trovata sperimentalmente) essere dell'ordine di una parte su 10^4 per le prime transizioni dell'atomo di idrogeno, infatti le energie, in prima approssimazione, risultano date per gli idrogenoidi da (vi risparmio la dimostrazione risultato peraltro di sviluppi in serie ! Per inciso, è qui che compare per la prima volta la costante di struttura fine α !!):

$$E_{n,k} = E_n + \Delta E_{rel.}(n,k) \simeq E_n \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right]$$

Per avere un'idea, l'effetto in questione produce, nell'atomo di idrogeno, una separazione tra i due livelli con $n = 2$ di soli

$$E_{2,1} - E_{2,2} = \frac{E_0 \alpha^2}{16} = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$$

- A prescindere dagli effetti relativistici, l'esistenza di orbite ellittiche faceva inoltre facilmente prevedere che, **in atomi con più di un elettrone** (ad esempio nei **metalli alcalini** che come abbiamo detto presentavano delle serie spettrali abbastanza regolari), gli spettri si sarebbero potuti interpretare più dettagliatamente considerando che in prima approssimazione $Z - 1$ elettroni schermavano il nucleo mentre un solo elettrone orbitava al loro esterno, penetrando più o meno all'interno delle orbite degli elettroni sottostanti. Tale **penetrazione**, variando al variare dell'eccentricità dell'orbita, rimuove la degenerazione per il diverso effetto di schermaggio della carica nucleare che l'elettrone esterno viene a sentire. In pratica l'energia di un'orbita viene a dipendere dall'eccentricità dell'orbita stessa che implica una maggiore o minore "penetrazione" nello schermo degli elettroni interni. In effetti lo stesso Sommerfeld trovò che le energie dei livelli stazionari dei **metalli alcalini**, dovevano

contenere una correzione addizionale $\Delta E_{pen.}(n, k)$, ben maggiore di quella relativistica, che dipendeva dal numero quantico k e che quindi per questi atomi si doveva avere

$$E_{n,k} = -hcR \frac{1}{n^2} + \Delta E_{pen.}(n, k)$$

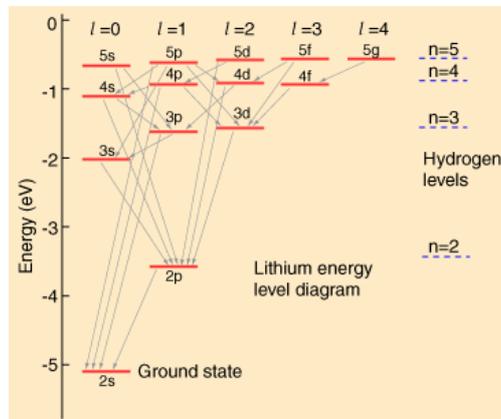
prevedendo così una molteplicità di righe spettrali anche per gli atomi a più elettroni (non più idrogenoidi!). Questa molteplicità era già ben nota agli spettroscopisti. In particolare le righe spettrali dei metalli alcalini erano state da tempo raggruppate in 4 serie dette, per il loro aspetto, *Sharp*, *Principle*, *Diffuse* e *Fundamental* e queste serie vennero presto identificate con le transizioni in cui lo stato di partenza differiva appunto per il valore (1, 2, 3 e 4 rispettivamente) del numero quantico azimutale. La correzione della penetrazione può essere espressa anche in termini del cosiddetto **difetto quantico** $\Lambda_{n,k} < 1$ nella forma

$$E_{n,k} = -hcR \frac{1}{(n - \Lambda_{n,k})^2}$$

che ricorda molto la formulazione dei termini delle serie spettrali degli alcalini (basta infatti porre $\Lambda_{n,k} = 1 - \delta$ per riottenerli). Potrà anche essere espressa in termini di una carica nucleare efficace $Z_{n,k}^{eff} > 1$ nella forma

$$E_{n,k} = -hc \left(Z_{n,k}^{eff} \right)^2 R \frac{1}{n^2}$$

Per avere un'idea numerica, le energie per l'elettrone esterno dell'atomo di **litio** nello stato più basso (come vedremo quello con $n = 2$ visto che gli altri due elettroni occupano lo stato con $n = 1$) e corrispondenti ai due possibili valori di k (ossia 2 e 1) valgono rispettivamente -5.4 eV e -3.6 eV da confrontare con i -3.4 eV dell'elettrone con $n = 2$ dell'atomo di idrogeno. La penetrazione aumenta in genere col crescere di k (ossia del momento angolare) anche se al crescere di n queste differenze tendono a diminuire.



Schema dei livelli del litio a confronto con i livelli dell'idrogeno. Si noti la rimozione della degenerazione tra i livelli con stesso n ma diversi valori di l . (il livello $n = 1$ e' fuori scala in basso)

3.2 Regole di selezione e leggi di conservazione

Non tutte le transizioni prevedibili per uno schema di livelli siffatto sono osservate nella realta': in pratica mentre sono possibili transizioni con **variazione arbitraria del numero quantico principale n** , esistono delle "**regole di selezione**" che consentono solo transizioni con ben determinate variazioni del numero quantico azimutale k ; in particolare la regola di selezione (empirica) su k prevede che saranno possibili solo le transizioni con

$$\Delta k = \pm 1$$

Questo risultato, come peraltro la possibilita' di prevedere le intensita' delle righe di emissione, non e' contenuto nel modello atomico di Bohr-Sommerfeld ed emergera' chiaramente solo nell'ambito dalla **meccanica quantistica** vera e propria.

Si noti che una variazione di k di ± 1 implica una variazione del momento angolare dell'elettrone orbitante di $\pm \hbar$. Ne segue che nei processi di assorbimento e emissione di fotoni, per ottemperare alle leggi di conservazione del momento angolare, e' necessario che il fotone assorbito o emesso debba possedere un **momento angolare** intrinseco (detto **spin**, vedi piu' avanti) pari, in modulo, proprio ad \hbar !

Ovviamente anche la **quantita' di moto** deve conservarsi durante i processi di emissione e assorbimento, questo significa che, in seguito ad uno di questi processi, un atomo inizialmente fermo dovra' acquistare o cedere una quantita' di moto corrispondente a quella del fotone con conseguente compensazione sul bilancio energetico per tenere conto dell'energia cinetica acquistata (emissione o assorbimento con **rinculo atomico**, vedi App. 7.2.7). L'effetto e' piuttosto piccolo per emissione e assorbimento nella regione del

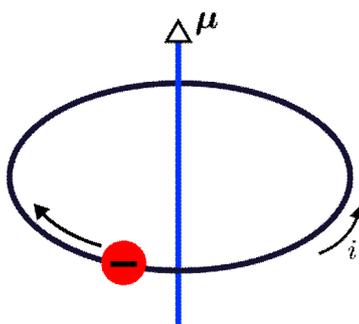
visibile-ultravioletto ma puo' diventare molto importante nell'emissione di raggi X o raggi γ !

3.3 Il numero quantico magnetico

Poiche' l'elettrone orbitante (su un orbita circolare di raggio r) genera una corrente elettrica di intensita'

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dr} \frac{dr}{dt} = -\frac{e}{2\pi r} v$$

che racchiude una spira di area $A = \pi r^2$,



La corrente generata dal moto orbitale dell'elettrone ha verso opposto al moto e genera un momento magnetico perpendicolare all'orbita.

l'atomo sara' sede di un momento magnetico detto **momento magnetico orbitale**, ortogonale all'orbita, il cui modulo vale, grazie al **teorema di equivalenza di Ampere**,

$$\mu = |iA| = \frac{evr}{2} \quad (3.3)$$

che potremo scrivere in termini del modulo del momento angolare $L = m_e v r$ come

$$\mu = \left(\frac{e}{2m_e} \right) L \quad (3.4)$$

o vettorialmente come

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L}.$$

dove abbiamo introdotto la grandezza, definita col segno, dipendente dalla carica q data da

$$\gamma = \frac{q}{2m_e} = \frac{-e}{2m_e} \quad (3.5)$$

che prende il nome di **rapporto giromagnetico orbitale** (nel nostro caso dell'elettrone).

In presenza di un campo magnetico esterno (diciamo lungo l'asse z) comparira' quindi un **nuovo moto periodico** dovuto alla **precessione** del vettore $\boldsymbol{\mu}$ intorno al campo di

induzione magnetica \mathbf{B} . Il moto di precessione e' dovuto alla presenza di un momento torcente

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$$

precessione che avviene alla frequenza ω_L detta **frequenza di Larmor** e data da

$$\omega_L = \frac{e}{2m_e} B = -\gamma B$$

Anche a questo moto dovremo applicare la regola di quantizzazione di Sommerfeld-Wilson. Poiche' l'energia di interazione aggiunge al Lagrangiano un termine del tipo

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = -\gamma L_z B \quad (3.6)$$

si otterra una quantizzazione dei valori di L_z che rappresentano di fatto le orientazioni possibili del piano dell'orbita. Per motivi che saranno chiariti piu' avanti (vedi esperimento di Stern e Gerlach) questa quantizzazione della proiezione lungo un asse fisso del momento angolare e' spesso chiamata **quantizzazione spaziale**.

Si e' cosi' portati ad introdurre un **terzo numero quantico**, il numero quantico magnetico, m_k che puo' assumere $2k + 1$ valori interi secondo la regola

$$L_z = m_k \hbar \quad \text{con } m_k = -k, (-k + 1), \dots, (k - 1), k$$

e che determina anche il valore delle possibili proiezioni del momento magnetico orbitale date da

$$\mu_z = -\gamma L_z = -m_k \gamma \hbar = -m_k \mu_B$$

dove

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27400915(23) \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$$

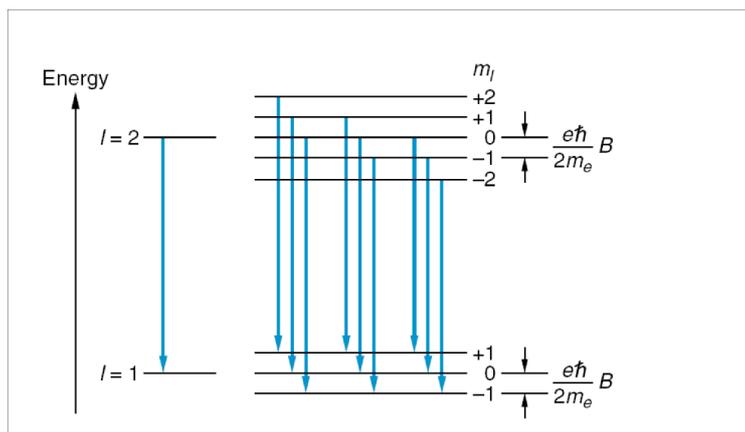
e' il cosiddetto magnetone di Bohr o quanto di momento magnetico, unita' microscopica dei momenti magnetici. Una volta definito il valore di n e di k , in presenza di un campo magnetico i livelli energetici differiranno tra loro in energia per multipli interi di

$$\Delta E = \pm \gamma \Delta L_z B = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} B = \pm \mu_B B$$

Questo valore rappresenta la differenza di energia di due livelli adiacenti che, come abbiamo detto, vale circa $9.3 \cdot 10^{-24}$ Joules per Tesla (pari a $5.8 \cdot 10^{-5}$ eV per Tesla o se preferite 0.47 cm^{-1} per Tesla). Essendo i campi magnetici dell'ordine del Tesla facilmente ottenibili in laboratorio, tali separazioni saranno dell'ordine del cm^{-1} e quindi facilmente osservabili sperimentalmente.

In assenza di campo, questi livelli andranno comunque interpretati come una **ulteriore degenerazione dei livelli energetici orbitali** con n e k definito.

Trascurando quindi gli effetti relativistici e/o di penetrazione, una volta definito il valore di n avremo una prima degenerazione in n livelli con valore di k definito (degenerazione che viene rimossa dagli effetti relativistici e/o dalla presenza di altri elettroni) ciascuno dei quali e' a sua volta $2k + 1$ volte degenere (degenerazione che potra' essere rimossa in presenza di campo magnetico).



Effetto Zeeman normale per la transizione tra gli stati $n = 2, l = 1$ ed $n = 3, l = 2$ dell'atomo di idrogeno nel modello di Bohr -Sommerfeld (trascurando gli effetti relativistici). Delle 15 transizioni possibili solo 9 sono permesse dalle regole di selezione ma poiche' la spaziatura dei livelli e' costante si osservano solo 3 righe distinte separate da $\frac{e\hbar}{2m_e} B$.

In presenza di **campo magnetico** si prevede quindi la possibilita' che una singola riga spettrale di una data transizione, ad esempio con da $k = 2$ a $k = 1$ con $\Delta k = -1$, dia origine a diverse righe spettrali (ci sono in linea di principio $5 \cdot 3 = 15$ transizioni che darebbero origine pero' solo a 7 righe spettrali per il fatto che la spaziatura tra i livelli non dipende da k) la cui separazione aumenta linearmente al crescere del campo magnetico. Questa previsione risulto' solo in parziale accordo coi risultati sperimentali ottenuti da **Zeeman** che aveva effettivamente osservato un aumento delle righe negli spettri di emissione atomici in presenza di un campo magnetico. Il ridotto numero di righe ossevate costrinse ad introdurre una **nuova regola di selezione**

$$\Delta m_k = 0, \pm 1$$

per cui, sebbene la molteplicita' cresca con k , il numero di transizioni possibili e' ridotto (a 9 nel nostro esempio), il che aggiunto al fatto che la spaziatura non dipende da k riduce a 3 il numero di righe spettrali distinte osservabili. Questa **regola di selezione** che dava origine a sole tre righe spettrali coincideva peraltro con la **spiegazione classica del fenomeno** secondo cui qualsiasi moto oscillatorio responsabile per l'emissione poteva essere decomposto in due moti circolari uno destrorso e uno sinistrorso. Per effetto del campo

magnetico uno viene accelerato dal campo magnetico l'altro rallentato di una quantità data proprio dalla frequenza di Larmor

$$\Delta\omega = \pm\omega_L = \pm\frac{e}{2m_e}B$$

inoltre la frequenza delle oscillazioni parallele al campo sarebbe rimasta inalterata fornendo $\Delta\omega = 0$. In realtà quest'ultima circostanza, trattandosi in realtà di moto orbitale, prevederebbe un'orbita complanare con B che renderebbe l'orbita instabile; cosa che indusse Bohr ad assumere che in presenza di campo lo stato con $m_k = 0$ fosse innaturale e che quindi le transizioni da e per questo stato non dovessero essere possibili.

In realtà la situazione sperimentale si dimostrò ben presto essere più complessa: il numero di queste righe era in effetti in alcuni casi 3, ma spesso era di **molto superiore** (l'effetto veniva detto in questi casi effetto **Zeeman anomalo**). Talvolta comparivano persino un numero di righe **pari** come se fossero coinvolti numeri quantici semi-interi!! Inoltre la teoria non riusciva a prevedere la persistenza di una, per quanto piccola, struttura fine delle righe spettrali osservata anche **in assenza di campo magnetico**.

La corretta interpretazione di questi effetti dovette aspettare lo sviluppo della **meccanica quantistica** e soprattutto la scoperta dello **spin** ovvero del momento angolare intrinseco dell'elettrone e del momento magnetico ad esso associato (Uhlenbeck and Goudsmit 1925).

3.3.1 Lo sviluppo della meccanica quantistica

Il proliferare delle regole di selezione, che erano state sostanzialmente introdotte ad hoc, come pure la loro frequente violazione cominciavano a porre seri problemi ai fisici che si sforzavano di trovare una teoria generale che prevedesse questi fenomeni nella loro completezza, regole di selezione incluse. Questo risultato sarà raggiunto seguendo due strade indipendenti.

La prima è la cosiddetta *meccanica matriciale*, sviluppata da **Werner Heisenberg** e **Max Born** tra il 1925 e il 1927 partendo dalla premessa che l'unica cosa che la teoria doveva e poteva predire erano le grandezze osservabili ossia i **livelli energetici** dell'atomo e l'**intensità delle righe** spettrali associate alle transizioni (ivi incluse quindi le regole di selezione), sostanzialmente tabelle di numeri o matrici; questa strada fu inizialmente irta di difficoltà perché i fisici non possedevano all'epoca la matematica necessaria, ovvero l'algebra delle matrici.

La seconda è la cosiddetta *meccanica ondulatoria*. Partendo dalla scoperta che le particelle elementari mostrano anche un comportamento ondulatorio (vedi capitolo successivo) **Erwin Schroedinger** nel 1926 riuscì a trovare un'equazione differenziale nelle variabili spazio e tempo (e queste i fisici le conoscevano bene!) che descriveva l'onda da associare alla particella; nell'interpretazione (oggi considerata *ortodossa*) della scuola di Copenhagen l'ampiezza di quest'onda non ha significato fisico ma il suo modulo quadro è interpretabile in termini probabilistici.

Schrodinger stesso si accorse pochi mesi piu' tardi che queste due formulazioni erano assolutamente equivalenti e oggi ci si riferisce a entrambe quando si parla di *meccanica quantistica*.

Preannunciando per un attimo alcuni risultati **esatti** della meccanica quantistica ottenuti tra il 1926 e il 1928, vale la pena notare che la **vera** quantizzazione del **momento angolare** differisce leggermente da quella data dalle regole di Bohr-Sommerfeld essendo in realta' data dalle seguenti due regole:

- La prima afferma che per il modulo L si deve avere

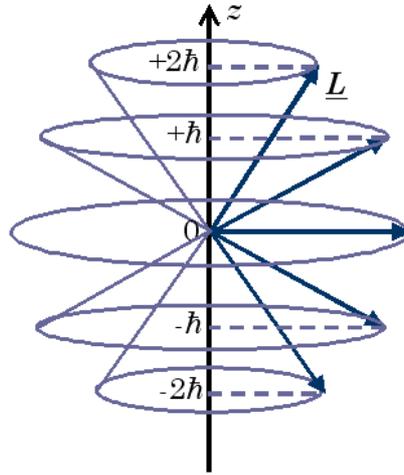
$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad \text{con } l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

che se da un lato presenta la **stessa molteplicita' di stati** previsti dalla Bohr-Sommerfeld-Wilson (e cioe' n) dall'altro prevede **sempre** la presenza di uno stato, quello con $l = 0$, per cui $L = 0$ (**momento angolare nullo**); questo era stato precedentemente escluso perche' corrisponderebbe al moto pendolare attraverso il nucleo. Ora deve essere accettato visto che in meccanica quantistica non potremo piu' parlare di traiettoria e tantomeno di orbite!!. Ovviamente non si puo' piu' fare riferimento nemmeno all'eccentricita' di orbite in quanto queste non esistono piu' in quanto tali; inutile quindi cercare corrispondenze tra i valori di l e di k (anche se per grandi valori di l si avra' in effetti $L \simeq l\hbar$ per cui $l \simeq k$).

- La seconda e' la regola di quantizzazione per una componente, diciamo L_z , del momento angolare che risulta data da

$$L_z = m_l \hbar \quad \text{con } m_l = -l, (-l+1), \dots, (l-1), l$$

e rappresenta le possibili orientazioni (energeticamente degeneri in assenza di campo magnetico esterno) del vettore momento angolare, in perfetta analogia con la regola di quantizzazione alla Bohr-Sommerfeld. Si noti pero' che adesso il valore massimo di L_z e' sempre minore di L !! Si veda la rappresentazione grafica per il caso $l = 2$



Quantizzazione spaziale del momento angolare con $l = 2$. Il modulo vale $L = \sqrt{6}\hbar$ mentre la proiezione lungo un asse può assumere solo uno dei seguenti 5 valori $-2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$.

In sintesi i valori permessi per i numeri quantici **veri** sono :

$$\left\{ \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, 4, \dots; \\ l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1); \text{ molteplicità } n \\ m_l = -l, (-l+1), \dots, (l-1), l; \text{ molteplicità } (2l+1) \end{array} \right.$$

e le **regole di selezione** per gli spettri di emissione e assorbimento sono

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m_l &= 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Si noti che le energie dei livelli continuano ad essere degeneri nel terzo numero quantico (m_l) a meno che non venga applicato un campo esterno assiale a rimuovere l'ulteriore degenerazione.

In definitiva per un **atomo a più elettroni**, in assenza di campi esterni assiali, l'energia dipende da n ed l e ogni livello $E_{n,l}$ è $(2l+1)$ volte degenero, esattamente come nella quantizzazione alla Bohr-Sommerfeld.

Per l'atomo di idrogeno (e per gli idrogenoidi) nel limite **non relativistico** l'energia dipende solo da n e il numero totale di stati degeneri con la stessa energia E_n è dato da

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=1}^{n-1} l + n = n(n-1) + n = n^2$$

[per fare la somma basta ricordare che per una successione qualsiasi di passo $a_{l+1} - a_l$ costante si deve avere

$$\sum_{l=1}^n a_l = \frac{n(a_1 + a_n)}{2}$$

se i termini sono pari la somma del primo e dell'ultimo e' uguale a quella del penultimo e del secondo e cosi' via, se i termini sono dispari....].

Si noti che quest'ultima molteplicita' verrebbe diversa (e quindi sbagliata!) usando la quantizzazione alla Bohr-Sommerfeld perche' la somma andrebbe estesa da 1 a n ottenendo $n(3 + 2n + 1)/2 = n^2 + 2n$; questo ha portato ad un'errata assegnazione della configurazione elettronica agli elementi della tabella periodica, errore che Bohr si e' portato appresso fino al 1924! L'assegnazione corretta fu fatta per la prima volta da **Max Born** nel 1925 e ripresa dal suo allievo Hund che introdusse anche la notazione attualmente in uso (vedi dopo).

3.4 L'esperimento di Stern e Gerlach e lo spin

Come abbiamo accennato lla complessita' dell'effetto **Zeeman non** era completamente spiegata dalla quantizzazione spaziale del momento angolare. In effetti questa spiegava solo l'effetto Zeeman cosiddetto normale, fatto di triplette, che si incontrava molto raramente e che aveva comunque trovato sin dal 1897 anche una spiegazione classica .

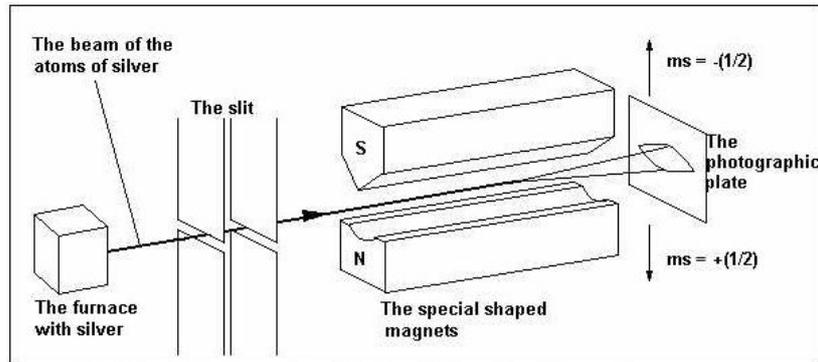
Nel 1921-22 Stern e Gerlach, modificando la strumentazione usata precedentemente per studiare la distribuzione delle velocita' nei fasci molecolari, e inaugurarono una tecnica per misurare dirattamente la quantizzazione delle orientazioni delle orbite atomiche previste dalla quantizzazione di Sommerfeld-Wilson. Infatti riuscirono a separare **spazialmente** (da qui' il nome di **quantizzazione spaziale**) gli atomi di un fascio atomico immersi in campo magnetico aventi diversa orientazione del momento angolare (e quindi del momento magnetico). Questa separazione fu ottenuta aggiungendo al campo magnetico uniforme un **gradiente di campo magnetico** in direzione ortogonale alla propagazione del fascio. Infatti poiche' l'energia di un dipolo immerso in un campo e' data da

$$\Delta E = -\mu B \cos \theta \quad (3.7)$$

se B varia lungo z , il dipolo sentira' una forza lungo z pari a

$$F_z = -\frac{\partial \Delta E}{\partial z} = \mu \cos \theta \frac{dB}{dz} = \mu_z \frac{dB}{dz} = -\gamma L_z \frac{dB}{dz} \quad (3.8)$$

per cui, ad esempio, atomi con il momento magnetico parallelo al gradiente ($\cos \theta = 1$) subiranno una deviazione in direzione opposta di quelli con il momento magnetico antiparallelo ($\cos \theta = -1$) al gradiente.



The Stern-Gerlach experiment. On the photographic plate are two clear tracks.

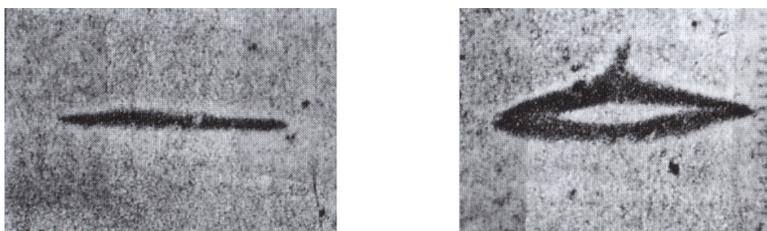
Un fascetto di atomi di argenti prodotto per effusione da un forno a $1000^{\circ}C$ viene collimato con 2 fenditure larghe 0.03 mm e deflesso da un magnete lungo 35 mm in grado di generare un campo di 0.1 tesla e un gradiente di 10 tesla/cm. Il gradiente di campo e' ottenuto grazie alla forma simmetrica dei due magneti, uno a culla e laotro a coltello. La separazione del fascio ottenuta e' di circa 2 mm.

Dalla teoria classica, essendo il valore di $\cos \theta$ distribuito con continuita', con l'accensione del gradiente di campo ci si aspettava semplicemente un allargamento del fascio stesso mentre le teorie quantistiche prevedevano una separazione netta del fascio essendo i valori di L_z , e quindi anche quelli di $\cos \theta$, quantizzati.

In particolare Stern e Gerlach usarono atomi di argento. Credevano (**erroneamente**) che gli atomi si trovassero in uno stato con $L = \hbar$ (ovvero $k = 1$) e che le proiezioni possibili lungo z sarebbero state solo due ossia $L_z = \pm \hbar$ (**sbagliando di nuovo**, come abbiamo detto all'epoca lo stato con $m_k = 0$ era considerato innaturale!). Osservarono effettivamente la separazione del fascio in due fasci la cui distanza era in effetti compatibile con una forza di separazione pari a

$$F_z = \pm \gamma \hbar \frac{dB}{dz} \quad (3.9)$$

come era previsto dalle teorie quantistiche. Insomma un bell'esperimento ben riuscito ma una **interpretazione totalmente sbagliata!** Infatti come vedremo, gli atomi di argento si trovano in uno stato con $L = 0$, e quindi anche $L_z = 0$, inoltre, se si fossero trovati nello stato nello con $L = \hbar$ ci sarebbero stati 3 valori possibili per L_z (0 e $\pm \hbar$) e non 2!!! Tuttavia la separazione dei due fasci calcolata in base alla forza era corretta!...



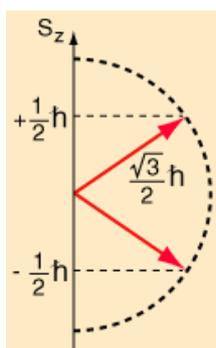
Il risultato sperimentale di Stern e Gerlach senza e con campo magnetico

In realta' come vedremo tra breve, l' effetto di sdoppiamento e' dovuto non al momento magnetico orbitale degli elettroni ma alla presenza di un momento angolare intrinseco dell'elettrone stesso (detto **spin**) cui e' associato anche un momento magnetico.

Lo spin dell'elettrone

L'esistenza di un momento angolare intrinseco o di spin (indicato con S) dell'elettrone, cui e' associato un momento magnetico, e che esibisce **solo due orientazioni spaziali distinte** risale al 1925 ed e' dovuta a **George Uhlenbeck e Samuel Goudsmit** che ripresero, senza saperlo, un'idea indipendentemente sviluppata da Ralph de Laer Kronig. Nell'ambito delle teorie quantistiche che stavano piano piano affermandosi questo implicava per la prima volta **numeri quantici semi-interi** per i momenti angolari intrinseci di modo che si potesse avere, per l'elettrone,

$$\begin{cases} S = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \\ S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar \end{cases} \quad (3.10)$$



Con la proposta di Uhlenbeck e Goudsmit di introdurre lo spin, proposta che verra' giustificata teoricamente nel 1928 da **Paul Dirac**, si spiegavano d'un sol colpo diversi fatti rimasti oscuri, in particolare:

- **L'interpretazione corretta dell'esperimento di Stern e Gerlach**; come abbiamo ricordato gli atomi di argento erano nello stato fondamentale a momento angolare totale nullo, erano le due proiezioni del momento magnetico di spin dell'elettrone

piu' esterno (spaiato, vedi principio di Pauli e tabella periodica) date da

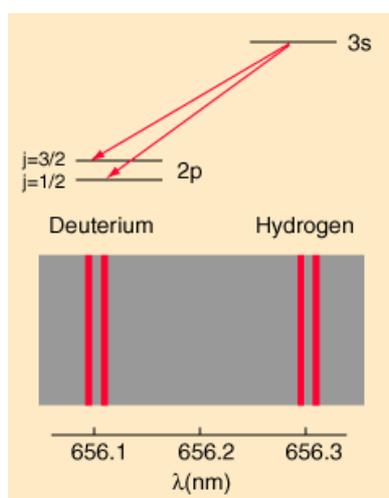
$$\mu_z = \pm \gamma_e \frac{1}{2} \hbar \quad (3.11)$$

a dar luogo alla separazione in due del fascio. L'entita' della **separazione era tuttavia giusta** perche' il rapporto giromagnetico dell'elettrone γ_e e' quasi esattamente il doppio di quello orbitale essendo

$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e} 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots \right) \simeq -2.0023 \cdot \frac{e}{2m_e}.$$

Lo spin dell'elettrone pur essendo $S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ da luogo quindi alla stessa forza di separazione dei due fasci che darebbe un momento angolare orbitale $L_z = \pm \hbar$! Una successiva versione dell'esperimento di Stern e Gerlach fu fatta nel 1927 (**Phipps and Taylor**) usando fasci di atomi di idrogeno nello stato fondamentale (atomi con un solo elettrone e momento orbitale nullo); questa ha definitivamente dimostrato l'esattezza dell'ipotesi di Uhlenbeck e Goudsmit. **N. B.** Esperimenti alla Stern e Gerlach non si possono fare su elettroni liberi in quanto essendo carichi spiralizzerebbero nel campo magnetico, l'atomo di idrogeno e' invece neutro e sente solo la forza dovuta all'interazione tra il suo dipolo magnetico e il campo!

- **L'esistenza dell' effetto Zeeman anomalo**; sono le proiezioni del momento magnetico totale, ovvero quello **orbitale** piu' quello di **spin**, che contano nella determinazione dei sottolivelli magnetici (la teoria completa richiede quindi che si sappiano sommare momenti angolari quantistici!! cosa che per ora rimandiamo.....)
- **La presenza di splitting delle righe spettrali anche in assenza di campo esterno**; l'interazione del momento di spin con il campo magnetico dovuto al moto orbitale, detta **interazione spin-orbita** e' sempre presente in un atomo anche in assenza di campo esterno! quindi una separazione, seppur piccola, dei livelli energetici dovuta alle due possibili orientazioni dello spin dell'elettrone rispetto al piano dell'orbita e' sempre presente. Questa separazione da luogo negli **idrogenoidi** a dei doppietti di struttura fine che sono stati effettivamente osservati; per avere un'idea dell'entita' di questi effetti si confrontino le righe della transizione $n = 3, l = 0 \rightarrow n = 2, l = 1$ dell'idrogeno e del deuterio; la transizione produce un doppietto di struttura fine; l'effetto e' molto piccolo anche se confrontato con quello, gia' piccolo, di massa ridotta (vedi figura).



Nel modello di Bohr (con nucleo fisso) le transizioni $3 \rightarrow 2$ per l'idrogeno e il deuterio sono entrambe a $\lambda = 656.11$ nm. Usando le masse ridotte si ottiene $\lambda = 656.47$ nm per l'idrogeno $\lambda = 656.29$ nm per il deuterio. La differenza tra queste due righe e' circa 0.2 nm mentre la separazione spin-orbita mostrata in figure e' per entrambi di circa 0.016 nm, corrispondente a circa 0.000045 eV. Una separazione ottenibile con un campo magnetico uniforme di circa 0.4 Tesla.

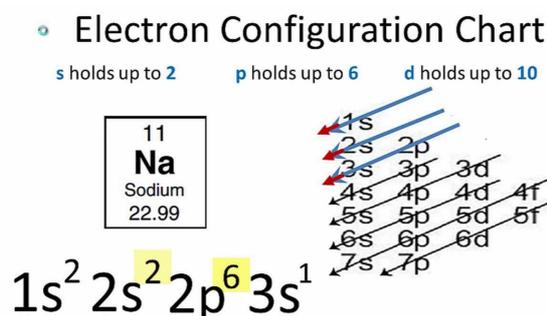
E' quindi evidente che per specificare **il livelli energetici** di un elettrone atomico dovremo assegnare:

- il numero quantico principale n (si usano i numeri 1, 2, 3...);
- il numero quantico azimutale l
- lo stato di spin dato dal numero

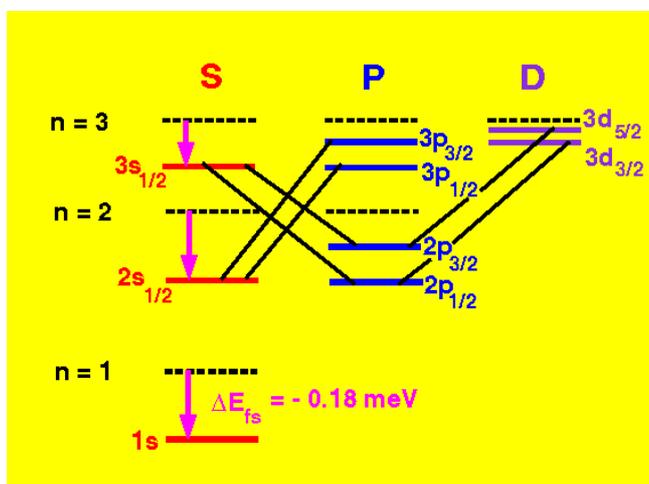
$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Oggi infatti i livelli elettronici vengono classificati indicando con un numero il valore del numero quantico principale n e affiancando una lettera s, p, d, f, \dots per indicare i valori del numero azimutale $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Tale notazione deriva dai nomi delle serie dei metalli alcalini (*Sharp, Principle, Diffuse* e *Fundamental*).

Per fissare le idee, nel caso del sodio con $Z = 11$ elettroni che nello stato fondamentale occupano 2 stati $1s$, 2 stati $2s$, 6 stati $2p$ e uno stato $3s$, le 4 serie (S, P, D, F) corrispondono alle transizioni dell'elettrone esterno (detto elettrone ottico) che compie le transizioni $ns \rightarrow 3p$ (serie Sharp), $np \rightarrow 3s$ (serie Principle), $nd \rightarrow 3p$ (serie Diffuse) e $nf \rightarrow 3d$ (serie Fundamental) essendo $n = 4, 5, \dots$



Per completare la descrizione del livello elettronico dovremo poi specificare lo stato di spin $\pm\frac{1}{2}$ dell'elettrone; si preferisce però dare il valore **momento angolare totale**, ottenuto sommando quello orbitale e quello intrinseco dello spin dell'elettrone, e indicandolo con la lettera j che potrà quindi valere (non è ovvio ma abbastanza intuitivo!) $l + 1/2$ o $l - 1/2$ in corrispondenza ai due valori possibili per la componente assiale dello spin. Così ad esempio $4d$ indica un livello elettronico con $n = 4$ e $l = 2$ di cui si potrà specificare il valore di m_s o, in alternativa, aggiungere come indice il valore di $j = 5/2$ o $3/2$. I due livelli differiranno per interazione spin-orbita. In assenza di campi magnetici esterni non servirà specificare la proiezione assiale del momento angolare totale rispetto alla quale l'energia è degenera.



Schema dei primi livelli dell'atomo di idrogeno con tutte le degenerazioni rimosse: quella tra stati s , p e d è dovuta agli effetti relativistici mentre l'ulteriore separazione di livelli è dovuta all'interazione tra momento magnetico di spin e momento magnetico orbitale. Le transizioni indicate formano doppietti di struttura fine. La figura non è in scala.

Per spiegare l'esistenza dei momenti angolari intrinseci o di spin fu elaborato inizialmente un **modello semiclassico** che tratta le particelle elementari come sferette rotanti.

Questa interpretazione pur essendo suggestiva crea però un problema perché l'elettrone è così piccolo (vedi il valore del raggio classico dell'elettrone r_e introdotto a proposito della sezione d'urto di Thomson) che la velocità periferica dovuta alla rotazione dovrebbe essere molto maggiore di c per giustificare il valore del momento magnetico osservato! Inoltre una sfera carica rotante emetterebbe radiazione elettromagnetica e sarebbe quindi instabile!

Lo spin del fotone

Come abbiamo osservato poco sopra, per giustificare le regole di selezione $\Delta k = \pm 1$ (o meglio $\Delta l = \pm 1$), abbiamo dovuto assumere che anche il **fotone** possedesse un momento angolare intrinseco. Alla luce delle regole esatte di quantizzazione dei momenti angolari, lo spin del fotone dovrebbe quindi valere

$$\begin{cases} S = \sqrt{1(1+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar \\ S_z = -\hbar, 0, \hbar \end{cases} \quad (3.12)$$

con 3 stati possibili di polarizzazione. Tuttavia, per ragioni relativistiche (ricordate che la massa del fotone è zero, in altre parole non ha un sistema di riferimento proprio o, se preferite, muovendosi alla velocità della luce le uniche 'direzioni' possibili sono quella parallela e antiparallela al moto!), lo stato $S_z = 0$ è soppresso!!! i due stati di spin ammessi per il fotone sono solo $S_z = \pm\hbar$ e corrispondono a due stati di **polarizzazione definita**, in particolare a quelli di polarizzazione circolare **destrorsa e sinistrorsa**. Il fotone non ha però un momento magnetico, quindi il suo **rapporto giromagnetico è nullo!**

Anche altre particelle elementari hanno momento angolare intrinseco e sono classificabili, in base al loro spin come **fermioni** (spin semintero come l'elettrone, il protone e il neutrone; obbediscono alla statistica per **particelle indistinguibili detta di Fermi-Dirac**) o **bosoni** (spin nullo o intero come i fotoni, i mesoni, le particelle α ; obbediscono alla statistica per **particelle indistinguibili detta di Bose-Einstein**).

Ciascuna di queste particelle è caratterizzata da un valore del rapporto giromagnetico, **indipendentemente dal fatto che queste siano cariche o meno**.

Per i **nucleoni e i nuclei**, i rapporti giromagnetici sono spesso scritti nella forma

$$\gamma = g \left(\frac{e}{2m_p} \right) = g \frac{\mu_N}{\hbar} \quad (3.13)$$

dove e ed m_p sono carica e massa del protone e la grandezza

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$$

è detta **magnetone nucleare** ed è circa 1836 volte più piccolo del magnetone di Bohr. Il fattore g , noto come **fattore di Lande**, è invece un numero, tipicamente dell'ordine

del'unita', caratteristico per ogni particella, ad esempio per il protone $g_p = 5.5856947$, per il neutrone $g_n = -3.826085$.

Per il mesone μ (o meglio muone) si definisce invece

$$\gamma = g \left(\frac{e}{2m_\mu} \right) \quad (3.14)$$

con $g_\mu = -2.00233184$ (e m_μ circa 200 volte m_e). Si noti la somiglianza con l'elettrone per il quale ricordiamo che, per quanto riguarda lo spin,

$$\gamma = g_e \left(\frac{e}{2m_e} \right) = g_e \mu_B \quad (3.15)$$

con $g_e = -2.00231930436$...il confronto tra questi due numeri e' un test molto importante per la QED (Quantum Electro Dynamics o elettrodinamica quantistica)!! Ovviamente per quanto riguarda il **moto orbitale** di qualsiasi particella carica sara' sempre

$$\gamma = \frac{q}{2m}$$

ovvero $g = 1$.

3.5 Il principio di Pauli

Divenne presto evidente che atomi (e molecole) in cui il numero degli elettroni e' un **numero pari** sono piu' stabili di quelli in cui il numero di elettroni e' dispari. Gia' in un famoso articolo del 1916 Gilbert N. Lewis lo affermava dicendo che l'**ottetto completo** (che graficamente rappresentava sistemando gli elettroni ai vertici di un cubo) era la situazione di maggiore stabilita'. Nel 1922 Bohr aveva altresì spiegato molte proprieta' della tabella periodica notando che agli atomi che contenevano gruppi di elettroni pari a 2, 8 o 18 elettroni erano particolarmente stabili. Questi corrispondevano a quelle che venivano chiamate shell chiuse ossia gusci stabili di elettroni.

Wolfgang Pauli stava cercando una spiegazione per l'occorrenza di questi numeri, che erano essenzialmente empirici, e al tempo stesso stava cercando di spiegare alcuni risultati dell'effetto Zeeman. La chiave di volta la trovo' in un lavoro di E. C. Stoner del 1924 che notava che, per un dato valore del numero quantico principale n , il numero dei livelli energetici per l'elettrone dei metalli alcalini in presenza di campo magnetico, quando cioe' tutte le degenerazioni sono rimosse, era la meta' del numero di elettroni con lo stesso valore di n posseduti dai gas rari. In altre parole che il numero di elettroni con un dato valore di n ed l era al massimo pari a $2(2l + 1)$. Da cio' Pauli dedusse che per classificare gli stati elettronici dell'atomo doveva essere necessario, oltre ai tre numeri quantici orbitali, un quarto numero quantico *classicamente indescrivibile* a due soli valori e che due elettroni

in uno stato legato non potevano avere tutti i numeri quantici uguali. Il **principio di esclusione** che porta il suo nome fu formulato da Pauli nel 1925, applicato agli elettroni atomici afferma quindi che in un atomo non ci possono essere due elettroni con tutti e 4 i numeri quantici (n, l, m_l, m_s) uguali, ossia che per ogni stato definito dai 3 numeri quantici principale (n) , azimutale (l) e magnetico (m_l) ci possono essere 2 soli elettroni con spin opposto (ossia diverso valore di m_s).

Questo ulteriore numero quantico a due soli valori sarà poco più tardi identificato da Uhlenbeck e Goudsmit con il momento angolare intrinseco o spin dell'elettrone anche se l'idea è ormai storicamente accertato che l'abbia avuta l'anno prima Ralph Kronig che fu però dissuaso dal pubblicarla dallo stesso Pauli che l'aveva bollata *divertente ma nulla a che fare con la realtà*.

Capitolo 4

Atomi con piu' elettroni

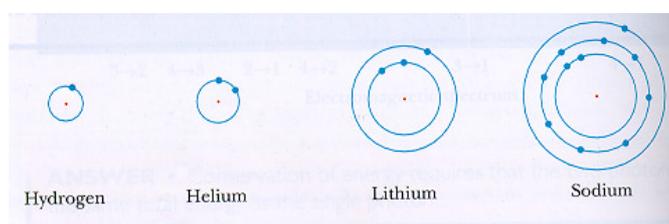
4.1 Il sistema periodico

Come gia' accennato per *atomi a piu' elettroni* la degenerazione energetica delle orbite ellittiche sara' rimossa, anche trascurando gli effetti relativistici, vista la natura **non puramente coulombiana** del potenziale dovuto alla presenza degli altri elettroni. L'energia dei livelli dipendera' sostanzialmente dai numeri quantici n ed l e solo in minima parte da m_s per cui potremo assumere

$$E = E(n, l)$$

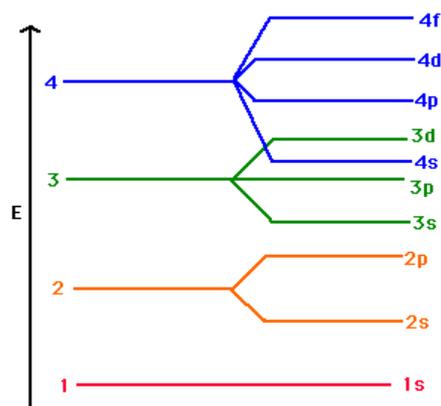
e potremo usare la notazione introdotta sopra per descrivere la configurazione elettronica ossia i livelli energetici occupati dagli elettroni assumendo che questi siano sostanzialmente **indipendenti** e che vadano quindi a riempire i livelli elettronici in modo progressivo.

Facendo uso del **principio di Pauli** potremo quindi costruire la **configurazione elettronica dello stato fondamentale** di qualsiasi atomo riempiendo i livelli energetici partendo dal livello energeticamente piu' basso (il cosiddetto principio dell'*aufbau*). Poiche $E(n, l) - E(n = 1, l = 0)$ risulta, almeno per numeri quantici bassi, una funzione crescente sia di n (vedi atomo di Bohr) che di l (all'aumentare del momento angolare diminuisce la penetrazione) e poiche almeno inizialmente (per valori piccoli di n) le differenze di energia dovute alla rimozione della degenerazione prevista per orbite non circolari e' minore di quella tra livelli con diverso valore di n , possiamo assumere che il riempimento dei livelli elettronici avvenga inizialmente partendo dallo stato $1s$ che puo' avere solo $l = 0$ e $m = 0$ e che quindi ospitera' 2 elettroni con spin opposto per proseguire con lo stato $2s$ (altri 2 elettroni appaiati soltanto, per gli stessi motivi), i tre stati $2p$ (questa volta con 6 elettroni a due a due appaiati essendoci tre valori possibili di $m = -1, 0, +1$) e cosi' via.



Riempimento dei livelli elettronici in una rappresentazione grafica alla Bohr

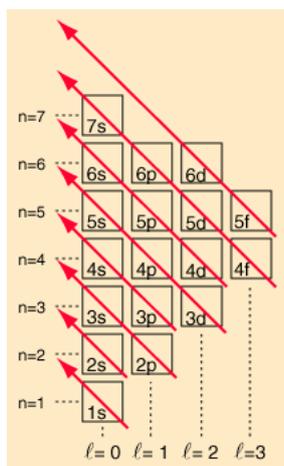
Ogni volta che si completa il riempimento di tutti i livelli con un dato numero quantico l , si ottiene una configurazione a **momento angolare totale (di tutti gli elettroni!) nullo** di alta simmetria (quella che in inglese e' chiamata subshell); tenendo conto delle degenerazioni dovute al numero quantico magnetico e del principio di Pauli ogni subshell puo' contenere $2 \cdot (2l + 1)$ elettroni. Ovviamente lo stesso succede quando si completa il riempimento dei livelli con un dato numero quantico principale n . Ci si riferisce all'insieme di questi elettroni come costituenti un *guscio* ben definito ("shell" in inglese). Ogni shell puo' contenere $2 \cdot n^2$ elettroni e viene contraddistinta usando le lettere maiuscole partendo dalla shell K con al piu' 2 elettroni $1s$, la shell L con al piu' 8 elettroni di cui 2 sono $2s$ e gli altri 6 sono $2p$, la shell M , anche essa con 2 elettroni $3s$ e 6 elettroni $3p$ e qui siamo arrivati all' Ar con un totale di 18 elettroni in configurazione $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Progredendo con lo stesso criterio per completare la shell M si dovrebbe iniziare il riempimento dei 10 elettroni $3d$ma qui la storia si complica.....Infatti per via della dipendenza $1/n^2$ la spaziatura diminuisce fortemente al crescere di n e gli effetti di penetrazione cominciano ad essere maggiori di questa separazione!!.....come dire troppa l'interazione tra gli elettroni per poterli trattare separatamente!



Incrocio dei livelli $3d$ che hanno energia piu' alta dei $4s$.

Una regola empirica (detta **regola di Madelung**, giustificabile a posteriori grazie alla meccanica quantistica) stabilisce tuttavia che l'ordine di riempimento e' quello in cui la

somma $n + l$ e' crescente dove, in caso di parita', si devono riempire prima gli orbitali con n piu' basso. Secondo questa regola il $4s$ che ha $n + l = 4$ viene prima del $3d$ per il quale $n + l = 5$. Ne segue che prima di finire il riempimento della shell M si inizia a riempire shell N con 2 elettroni $4s$ per poi passare ai 10 elettroni $3d$ della shell M . La regola funziona (ma non sempre!) per il riempimento dei livelli nello **stato fondamentale**, non funziona per localizzare le energie degli stati eccitati; una notevole eccezione alla regola e' ad esempio il rame Cu che ha 29 elettroni sistemati nella configurazione $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ anziche' nella prevista configurazione $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$.



La regola di riempimento di Madelung. Le frecce uniscono gli orbitali con lo stesso valore di $n + l$

Da queste considerazioni discende una teoria sulla struttura del sistema periodico degli elementi i cui punti salienti sono:

- Gli atomi nella tabella periodica sono sistemati in ordine crescente in base al numero di elettroni.
- Ogni riga corrisponde al riempimento progressivo degli orbitali con n definito
- Le proprietà chimiche sono determinate dagli elettroni nella shell più esterna: nelle interazioni gli atomi cercheranno di completare la loro shell più esterna \rightarrow questa è la forza trainante per formare le molecole e alcuni cristalli
- I gas rari hanno la loro shell più esterna già completa e per questo sono i più inerti chimicamente (**gruppo VIII**^o). L' He con 2 elettroni $1s$, il Ne con 10 elettroni (2 elettroni $1s$ + 2 elettroni $2s$ + 6 elettroni $2p$), l' Ar con 18 elettroni (2 elettroni $1s$ + 2 elettroni $2s$ + 6 elettroni $2p$ + 2 elettroni $3s$ + 6 elettroni $3p$), il Kr con 36 elettroni (2 elettroni $1s$ + 2 elettroni $2s$ + 6 elettroni $2p$ + 2 elettroni $3s$ + 6 elettroni $3p$ + 10 elettroni $3d$ + 2 elettroni $4s$ + 6 elettroni $4p$) e così via.....

- Gli atomi del **gruppo I°** sono invece i piu' reattivi (tendono a rinunciare all'unico elettrone che hanno nella shell esterna). L'*H* con 1 elettrone 1s, il *Li* con 3 elettroni ((2 elettroni 1s + 1 elettrone 2s), il *Na* con 11 elettroni (1 elettrone 3s in piu' rispetto al *Ne*).....
- Gli atomi del **gruppo VII°** sono anche molto reattivi (tendono ad accaparrarsi un elettrone per completare la loro shell esterna)

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS
<http://www.kf-split.hr/periodni/en/>

Legend:

- Metals: Blue, Alkali metal (I), Alkaline earth metal (II), Transition metals (III-VI, VIII, IX, X, XI, XII)
- Semimetals: Orange (III, IV, V, VI)
- Nonmetals: Green (VII, VIII, IX, X, XI, XII)
- Standard States: Ne - gas, Fe - solid, Ga - liquid, synthetic symbols (e.g., Uu, Uub, Uuq)

Periodic Table Data (Main Table):

GROUP	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	H (1.0079)																	He (4.0026)
2	Li (6.941)	Be (9.0122)											B (10.811)	C (12.011)	N (14.007)	O (15.999)	F (18.998)	Ne (20.180)
3	Na (22.990)	Mg (24.305)											Al (26.982)	Si (28.086)	P (30.974)	S (32.065)	Cl (35.453)	Ar (39.948)
4	K (39.098)	Ca (40.078)	Sc (44.956)	Ti (47.867)	V (50.942)	Cr (51.996)	Mn (54.938)	Fe (55.845)	Co (58.933)	Ni (58.693)	Cu (63.546)	Zn (65.39)	Ga (69.723)	Ge (72.64)	As (74.922)	Se (78.96)	Br (79.904)	Kr (83.80)
5	Rb (85.468)	Sr (87.62)	Y (88.906)	Zr (91.224)	Nb (92.906)	Mo (95.94)	Tc (98)	Ru (101.07)	Rh (102.91)	Pd (106.42)	Ag (107.87)	Cd (112.41)	In (114.82)	Sn (118.71)	Sb (121.76)	Te (127.60)	I (126.905)	Xe (131.29)
6	Cs (132.91)	Ba (137.33)	La-Lu (57-71)	Hf (178.49)	Ta (180.95)	W (183.84)	Re (186.21)	Os (190.23)	Ir (192.22)	Pt (195.08)	Au (196.97)	Hg (200.59)	Tl (204.38)	Pb (207.2)	Bi (208.98)	Po (209)	At (210)	Rn (222)
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac-Lr (89-103)	Rf (104)	Db (105)	Sg (106)	Bh (107)	Hs (108)	Mt (109)	Uu (110)	Uu (111)	Uu (112)	Uu (114)	Uu (116)	Uu (118)	Uu (120)	Uu (122)	Uu (124)

LANTHANIDE

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La (138.91)	Ce (140.12)	Pr (140.91)	Nd (144.24)	Pm (145)	Sm (150.36)	Eu (151.96)	Gd (157.25)	Tb (158.93)	Dy (162.50)	Ho (164.93)	Er (167.26)	Tm (168.93)	Yb (173.04)	Lu (174.97)

ACTINIDE

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac (227)	Th (232.04)	Pa (231.04)	U (238.03)	Np (237)	Pu (244)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (251)	Es (252)	Fm (257)	Md (258)	No (259)	Lr (262)

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 687-688 (2001)
Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.
However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

Editor: Aditya Vardhan (adivir@netline.com)

N.B. Si noti che, come lo stesso Bohr teneva a precisare, il suo modello, ad essere rigorosi, non *spiegava* (nel senso di come avrebbe fatto la fisica classica) un bel niente. Tutto quello che faceva era mettere insieme fenomeni fino ad allora scollegati come la formula di Balmer, la costante di Planck e il modello di Rutherford in un **quadro consistente** nel quale bastava ipotizzare la quantizzazione dei livelli per riprodurre una messe notevole di risultati sperimentali. Tuttavia, anche se come vedremo l'avvento della meccanica quantistica demolirà il concetto di traiettoria per una particella microscopica e quindi anche il concetto di orbita elettronica alla Bohr-Sommerfeld, e anche se alcuni risultati del modello si riveleranno inesatti (e.g. nello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno il momento angolare è in realtà nullo), la struttura dei livelli energetici dell'atomo di Bohr-Sommerfeld

risulterà essere esatta. L'utilità dei numeri quantici da loro introdotti nel classificare i livelli elettronici è comunque dimostrata dalla derivazione della struttura della tabella periodica di Mendeleev che con essi si può fare e dall'uso che ancora si fa oggi di questi modelli dovuto essenzialmente alla loro semplicità; l'uso diffuso e frequente della parola orbitale a indicare lo stato di un elettrone atomico anche nella meccanica quantistica ne è testimonianza.

4.2 I raggi X atomici

Il modello di Bohr si rivela anche in grado di interpretare le righe osservate negli spettri di **emissione di raggi-X** ottenuti bombardando la materia (soprattutto i metalli) con un fascio di elettroni sufficientemente energetici (raggi catodici), righe che come abbiamo accennato sono sovrapposte al continuo dovuto alla radiazione di *bremsstrahlung* (o di frenamento) degli stessi elettroni del fascio (vedi App. 7.6.4). Le righe osservate sono dovute alla emissione radiativa di elettroni atomici che vanno a riempire buchi nei livelli elettronici sottostanti lasciati liberi da altri elettroni atomici che sono stati espulsi dagli elettroni del fascio.

Emissione di raggi X

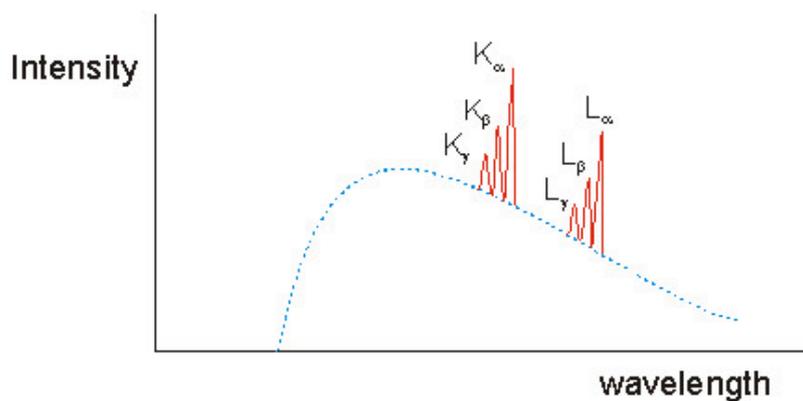
Anche le righe strette dello spettro di emissione di raggi-X prodotti bombardando un materiale con raggi catodici trovano la loro spiegazione nell'ambito del modello di Bohr dell'atomo (si ricordi che il fondo continuo è invece dovuto alla radiazione di frenamento dell'elettrone usato per bombardare il materiale).

Anche in questo caso si tratta di emissione associata a transizioni elettroniche e le righe hanno lunghezze d'onda **caratteristica della specie atomica** bombardata. Tuttavia mentre gli spettri "ottici" (spettri di emissione dovuti all'eccitazione di elettroni della shell più esterna) cambiano molto da elemento a elemento conservando similitudini forti solo per atomi appartenenti alla stessa colonna, quelli dei raggi-X sono molto più simili tra loro.

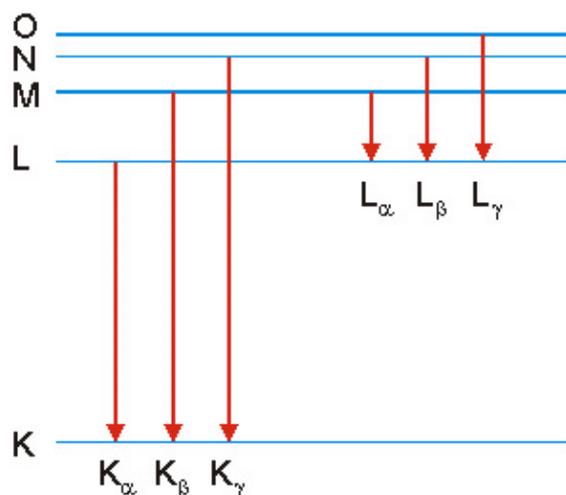
L'**emissione** di X avviene in atomi complessi con più elettroni, ma possiamo trattare il fenomeno in prima approssimazione considerando ciò che succede al singolo elettrone interessato **considerando l'atomo come un insieme di elettroni indipendenti che occupano delle orbite quantizzate**. L'elettrone incidente eccita uno degli elettroni interni (della shell *K* o *L* in genere) che viene espulso lasciando l'atomo **ionizzato e in uno stato elettronico fortemente eccitato**. Lo ione si diseccita emettendo radiazione X a frequenze ben definite quando uno degli elettroni più esterni va a riempire il posto lasciato vuoto dall'elettrone espulso producendo uno ione più stabile.

Se ne deduce che l'elettrone che decide di riempire il buco emetterà radiazione a una frequenza ben determinata; vista la struttura $-\frac{1}{n^2}$ ovvero l'infittirsi dei livelli verso la ioniz-

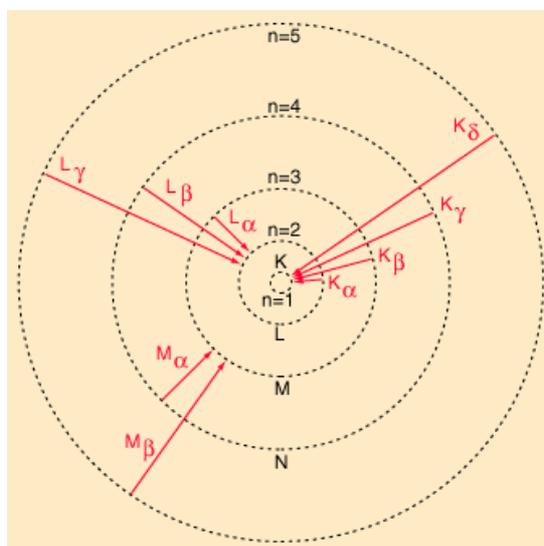
zazione, i decadimenti in un buco nella shell K saranno in genere accompagnati da raggi X piu' duri di quelli ottenuti avendo creato un buco in shell L e cosi' via. La lettera maiuscola indica **la shell in cui e' stato creato il buco**, la lettera greca in pedice ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) indica invece la **shell di provenienza** dell'elettrone che riempie il buco, partendo da quella piu' prossima alla shell col buco.



Struttura schematica di uno spettro di emissione di raggi X

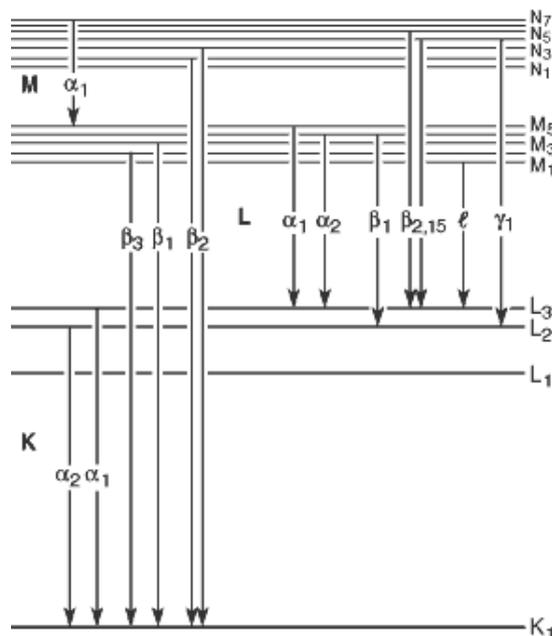


Schema dei livelli delle transizioni responsabili dell'emissione di raggi X atomici.



Visualizzazione grafica delle transizioni con emissione di raggi X.

ovviamente pu' esistere anche una struttura fine dovuta ai sottolivelli dello stato di partenza dell'elettrone che riempie il buco



Struttura fine dell'emissione X

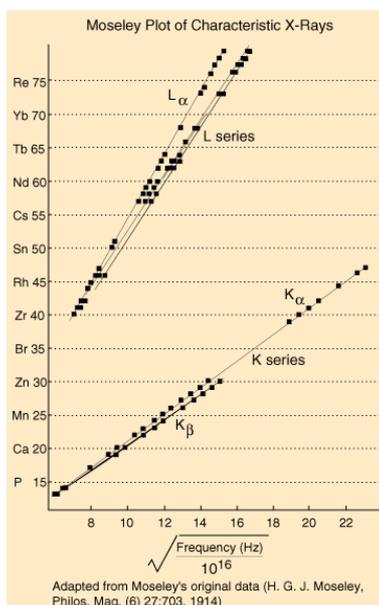
In particolare per la **riga principale di emissione** (detta K_α) della serie K (la serie ad energia piu' alta) Moseley (1913) scopri' la seguente legge empirica valida per moltissimi elementi

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{3}{4}R(Z - a)^2$$

con a dell'ordine dell'unita'. Questa legge puo' essere interpretata alla luce dell'atomo di Bohr; basta infatti rileggerla come

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

per riconoscervi i termini idrogenoidi riflettenti transizioni tra $n = 2$ e $n = 1$ in presenza di carica nucleare Z schermata (per la presenza degli altri elettroni) e ridotta a $Z - a$, dove la **costante di schermaggio** a vale circa 1 per tutti gli elementi (a schermare il nucleo e' sostanzialmente solo l'altro elettrone $1s$). La riga K_α origina quindi dalla caduta di un elettrone $2s$ nella buca lasciata da un elettrone $1s$ che e' stato precedentemente estratto; ovviamente le altre righe della stessa serie sono dovute a elettroni che provengono dai livelli di energia piu' alta e sono dunque ad energia leggermente maggiore, anche se generalmente meno intense. Le altre serie ovviamente corrispondono al riempimento di buchi creati in shell piu' esterne e sono quindi ad energia sostanzialmente minore. Graficando i valori di Z in funzione della radice quadrata della frequenza delle righe osservate (Mosley plots) si ottengono delle rette piuttosto ben definite oltre che per la serie K_α anche per le altre serie.



Il grafico delle frequenze caratteristiche dei raggi X atomici al variare di Z , o piu' esattamente di Z vs la radice quadrata della frequenza, e' noto come *Mosley plot*. In questo grafico le varie serie si presentano come rette.

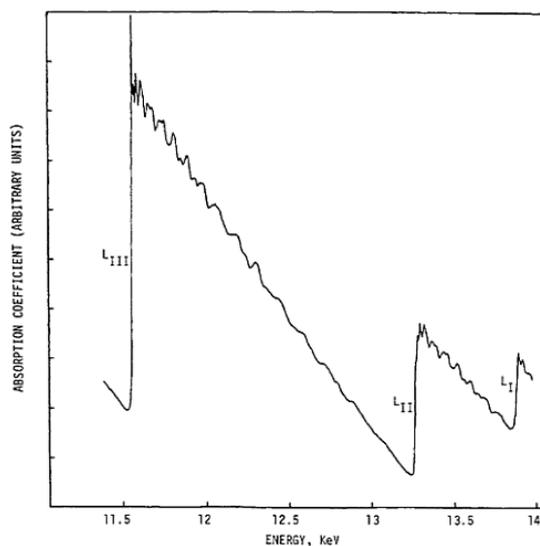
Assorbimento di raggi X

Le transizioni che danno origine agli spettri di emissione di raggi X possono essere studiate anche mediante spettroscopia di assorbimento di radiazione elettromagnetica appunto nella regione dei raggi X. Tuttavia per i raggi X **non** ci dobbiamo aspettare, come per le transizioni elettroniche dell'elettrone ottico, un corrispondente **spettro di assorbimento fatto di righe** piu' o meno strette. Infatti, un elettrone interno di un atomo non ionizzato e non eccitato, in seguito all'arrivo di un fotone incidente di opportuna energia nella regione dei raggi X, puo' venire espulso finendo in **stati vuoti** con n elevato (assorbimento risonante, evento che si verifica con con bassa probabilita') e soprattutto nel **continuo** di stati di elettrone libero (evento che si verifica con probabilita' piu' alta) e puo' acquistare, in quest'ultimo caso, qualsiasi valore di energia cinetica. In assorbimento esisteranno quindi delle *soglie di assorbimento* a partire sostanzialmente dall'energia di legame dell'elettrone in questione. La situazione e' molto simile a quella dell'effetto fotoelettrico, solo che in questo caso la soglia, ovvero il potenziale di estrazione, ha un energia molto piu' alta. Sono possibili anche transizioni risonanti a stati elettronici legati vuoti che possono apparire nella regione immediatamente precedente la soglia; queste strutture sono pero' spesso non visibili sia per motivi legati alla risoluzione strumentale che per la loro debole intensita'.

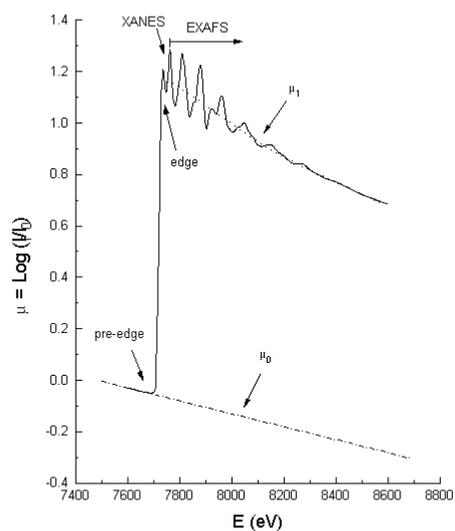
Le soglie di assorbimento prendono il **nome della shell di provenienza** dell'elettrone. L'intensita' assorbita per energie maggiori della soglia, o meglio il coefficiente di assorbimento dato da (vedi App. 7.3.1 della Parte II)

$$\mu(E) = \frac{1}{l} \log_e \frac{I_0(E)}{I_t(E)},$$

decrese rapidamente (grosso modo come E^{-3}) fino ad incontrare la soglia successiva. Le oscillazioni sovrapposte alla calata sono effetti di diffrazione dell'onda associata all'elettrone fotoemesso dovuti alla presenza degli atomi circostanti e note come oscillazioni EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure).



Coefficiente di assorbimento del Pt nella regione della shell L . Le soglie sono dovute all'emissione di photoelettroni provenienti dagli stati $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$, $2s$, struttura fine della shell L . Le transizioni risonanti prima del continuo non sono risolte.



Soglia di assorbimento X del cobalto metallico dove si distinguono le oscillazioni XANES (X ray Absorption Near Edge Structure) ed EXAFS

4.2.1 Energie di ionizzazione

La stessa schematizzazione non e' cosi' efficiente nel valutare le energia di prima ionizzazione degli atomi a piu' elettroni.

Si possono comunque ottenere delle **stime grossolane** dei valori minimi e massimi possibili per queste grandezze assumendo che, a schermare il nucleo, contribuiscano con efficienza 1 tutti gli elettroni delle shell piu' interne, mentre l'efficienza degli elettroni della stessa shell dell'elettrone meno legato viene fatta variare tra 0 e 1.

Qui sotto si riportano alcuni esempi (vedi <http://spectr-w3.snz.ru/splines.phtml>)

	Z	n_{\max}	Z_{\min}	Z_{\max}	E_{\min}	E_{\max}	E_{mis} (eV)
Al	13	2	1	3	1.51	6.04	5.99

Capitolo 5

Onde di Materia

Abbiamo visto che, partendo dalla relazione

$$E = h\nu$$

assunta originariamente per descrivere l'energia dei fotoni, e che abbiamo giustamente chiamato "principio quantico" di Einstein, e' possibile ricavare (sia usando la relazione relativistica tra energia impulso per particelle a massa nulla sia utilizzando semplicemente il concetto di pressione di radiazione) una relazione tra lunghezza d'onda λ e quantita' di moto p per il **fotone** per il quale si avra'

$$\begin{cases} E = cp = h\nu \\ p = \frac{h}{c}\nu = \frac{h}{\lambda} \end{cases}$$

Quest'ultimo passaggio e' facile da accettare perche' gia' conosciamo le caratteristiche di un processo ondulatorio da associare al fotone (o piu' precisamente ad un fascio di **molti fotoni** quale e' un'onda elettromagnetica classica): si tratta appunto di un'onda elettromagnetica di frequenza ν che si propaga con velocita' c ed e' quindi caratterizzata da una lunghezza d'onda $\lambda = \frac{c}{\nu}$; inoltre sappiamo anche individuare la grandezza fisica che si propaga in questo modo, (almeno nel limite classico quando ci sono **molti fotoni** in gioco): e' il campo elettrico (o magnetico). Volendo essere piu' precisi noi non vediamo quest'onda ma deduciamo la sua esistenza dal comportamento delle intensita' quando studiamo effetti di diffrazione e interferenza. Magari quello che sappiamo meno e' il comportamento del fotone come particella: il gas di fotoni all'equilibrio termodinamico che costituisce la radiazione di corpo nero e' di fatto un gas di particelle intrinsecamente indistinguibili in cui il numero totale non e' definito, molto diverso da un gas di atomi classici che sono distinguibili e il cui numero e' finito!!

Il fatto che un fenomeno ondulatorio gia' noto, quale la radiazione elettromagnetica, sia interpretabile in termini di particelle (fotoni) e che le relazioni che definiscono le grandezze cinematiche (E e p) del fotone in termini delle caratteristiche dell'onda (ν e λ) non contengano esplicitamente la velocita' della luce c , suggerisce che anche ad una particella di

massa m diversa da zero si possano associare proprietà ondulatorie. Resteranno tuttavia diverse domande a cui dovremo dare una risposta

- quale è la lunghezza d'onda da associare a una particella di massa m ?
- cosa rappresenta fisicamente l'ampiezza dell'onda?
- questa proprietà ondulatoria ha qualcosa a che vedere con le quantizzazioni delle energie trovate per gli elettroni atomici (come pure per altri sistemi su scala atomica: oscillatori, rotatori ecc....)?

5.1 La lunghezza d'onda di De Broglie

Nel caso di particelle di massa m non è affatto immediato ricavare la lunghezza d'onda che deve avere l'eventuale processo ondulatorio da associare ad una particella in moto. Con un ragionamento basato sul principio quantico di Einstein ($E = h\nu$) e su considerazioni relativistiche, **De Broglie** (Maurice, 6th duc de Broglie, un nobile casato di origini Piemontesi, la pronuncia francese è *De Broj*), nella sua tesi di dottorato del 1924, dimostrò (vedi App. 7.4.1) che a una particella di quantità di moto definita p dotata di massa, poteva venir associato un **processo ondulatorio** (cui dette il nome di **onda pilota**) a patto che la lunghezza d'onda di questo processo, detta lunghezza d'onda di De Broglie, fosse data da

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (5.1)$$

L'espressione è valida ovviamente anche nel caso dei fotoni anche perché all'epoca di De Broglie, che la loro massa fosse proprio nulla non era stato ancora completamente accertato; come vedremo si sapeva con certezza solo che questa era $m_0 < 10^{-50}$ g.

Quest'onda, in base al principio quantico, avrebbe una frequenza

$$\nu = E/h \quad (5.2)$$

e si propagherebbe quindi con velocità c' data da

$$c' = \lambda\nu = \frac{E}{p} = \frac{\gamma m_0 c^2}{\gamma m_0 u} = \frac{c^2}{u} \geq c$$

Poiché per particelle massive c' è maggiore di c , l'onda pilota non può essere direttamente **di per sé** un fenomeno osservabile (la sua ampiezza non sarà una grandezza misurabile), ma la sua presenza lascia intravedere la possibilità che le proprietà delle particelle possano mostrare effetti dovuti a fenomeni interferenziali delle loro onde pilota.

La relazione che definisce la lunghezza d'onda dell'onda pilota, insieme al principio quantico di Einstein, costituiscono i cosiddetti "principi quantici" di De Broglie ovvero

$$\begin{cases} E = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} \end{cases} \quad (5.3)$$

che, una volta accettati, possono essere assunti per spiegare **tanto il comportamento particellare delle onde elettromagnetiche, quanto il comportamento ondulatorio delle particelle usuali**. Si noti che in queste relazioni E e p sono energie e quantità di moto intrinsecamente **relativistiche!!**

Vediamo alcune caratteristiche numeriche dell'onda pilota per diverse particelle:

I quanti di luce In realtà all'epoca di De Broglie se da un lato c'erano già molte evidenze dell'**esistenza** dei quanti di luce (effetto fotoelettrico, scattering Compton, modello di Bohr delle transizioni atomiche, interpretazione dello spettro di corpo nero) dall'altro poco si sapeva sulla loro natura particellare. Nel tentativo di conciliare la natura particellare dei quanti di luce con la teoria ondulatoria, lo stesso De Broglie inizialmente propose che fosse **naturale assumere** (1924) che i quanti di luce fossero tutti uguali tra loro, avessero cioè la stessa massa a riposo m_0 indipendentemente dalla frequenza, ma fossero dotati di velocità u differenti di modo che

$$h\nu = \gamma_u m_0 c^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}$$

Dovendo poi essere la loro velocità comunque molto prossima a c , si deduceva che

$$\frac{m_0 c^2}{h\nu} = \gamma_u^{-1} \simeq 1 - \frac{u^2}{c^2}$$

e quindi, dall'indeterminazione sperimentale sulle misure di u alle varie frequenze, si poteva dedurre un limite massimo per la massa a riposo del fotone che all'epoca forniva $m_0 \leq 10^{-50}$ g!

Se però assumiamo che la radiazione elettromagnetica che si propaga nel vuoto con velocità $c' = c$ a qualsiasi frequenza rappresenti proprio l'onda pilota del fotone, allora non potrà che essere

$$u = \frac{c^2}{c'} = c$$

che implica $m_0 = 0$. *Overo la particella associata all'onda pilota che si propaga con la velocità della luce (il fotone) deve avere anche essa velocità uguale a quella della luce e quindi deve avere massa nulla.*

L'ampiezza dell'onda pilota può in questo caso essere una grandezza misurabile e l'onda può trasportare energia. Si ricorda che, numericamente

$$\lambda_{\text{fotone}} \text{ (nm)} = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E} \simeq \frac{1240}{E \text{ (eV)}}.$$

Particelle massive Per particelle con massa a riposo m_0 non nulla che si muovono con velocità v , il processo ondulatorio "pilota" si propaga invece, come abbiamo visto, con velocità $c' = \frac{c^2}{v}$ maggiore di quella della luce, ne consegue che l'onda pilota non potrà in questo caso trasportare energia. Si noti inoltre che la lunghezza d'onda di una particella massiva può facilmente essere un numero confrontabile con le distanze interatomiche, infatti

- per *elettroni*, accelerati da una data differenza di potenziale V , avremo,

$$E_k = \gamma_u m_0 c^2 - m_0 c^2 = m_0 c^2 (\gamma_u - 1) = e \cdot V; \quad (5.4)$$

che, nel caso di elettroni **non relativistici** si riduce a

$$E_k = \frac{1}{2} m_0 u^2 = e \cdot V \quad (5.5)$$

per cui potremo assumere

$$\lambda = \frac{h}{p} \simeq \frac{h}{m_0 u} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_k}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e \cdot V}}$$

e ottenere

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1.226}{\sqrt{V}} = \frac{1.226}{\sqrt{E_k(\text{eV})}}$$

Ad esempio per $V = 100 \text{ V}$ si ottiene $u = 6 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ ($\frac{v}{c} = 2 \cdot 10^{-2}$) e una λ pari a 0.1226 nm . *Si potrà quindi avere diffrazione e interferenza di elettroni di un centinaio di eV da oggetti di dimensioni atomiche.*

In sostanza potremmo dire che per velocità non relativistiche la lunghezza d'onda di De Broglie di una particella non è altro che la sua lunghezza d'onda di Compton $\frac{h}{m_0 c}$ moltiplicata per c/u ! Quindi per valutare la natura relativistica o meno di una particella si può anche confrontare la sua lunghezza d'onda di De Broglie con la lunghezza d'onda di Compton essendo

$$\frac{\lambda_C}{\lambda} \simeq \frac{v}{c}$$

Si noti la diversa dipendenza di λ dall'energia confrontando con quella dei fotoni.

- per i *neutroni* la cui massa a riposo m_n è circa 1836 volte più grande di quella degli elettroni, per avere lunghezza d'onda confrontabili basterà avere energie circa 2000 volte più piccole in modo da mantenere inalterato il prodotto mE_k !! Ad esempio per i neutroni termici (ossia di energia $E_k \simeq K_B T_{amb}$) prodotti dai reattori nucleari (anche essi abbondantemente non relativistici)

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_n E_k}} = \frac{0.0286}{\sqrt{E_k(\text{eV})}}$$

e poiche

$$K_B T_{amb} \simeq 24 \text{meV} \quad \text{e} \quad v = \sqrt{\frac{2K_B T_{amb}}{m_n}} \simeq 7 \cdot 10^{-6} c \simeq 700 \text{ m/s}$$

si ha in questo caso $\lambda_{Th} = 0.18 \text{ nm}$ ancora una volta un numero adatto a fornire diffrazione da atomi!!

- Ovviamente per un oggetto **macroscopico** come un'autovettura di $m = 1000 \text{ Kg}$ lanciata a 100 Km/h , otterreste $\lambda = 2.4 \cdot 10^{-38} \text{ m}$!! e per qualunque oggetto ordinario otterreste valori di λ inferiori alle dimensioni degli atomi stessi che li costituiscono.....se vi venisse voglia poi di calcolarla mandando $p \rightarrow 0$, ricordatevi che i corpi macroscopici hanno una struttura interna e che esiste sempre l'agitazione termica con cui fare i conti....nessun oggetto macroscopico e' fermo su scala microscopica!
- Fate attenzione che e' il valore di p (modulo della quantita' di moto relativistica) che determina λ , il fatto che in queste espressioni compaia la radice quadrata dell'energia cinetica e' solo un modo approssimato per calcolare la quantita' di moto valido per particelle non relativistiche.

La relazione generale, relativisticamente corretta, e' in ogni caso data da

$$cp = \sqrt{E^2 - m^2 c^4} = \sqrt{(E_k + mc^2)^2 - m^2 c^4} = c \sqrt{2mE_k} \sqrt{1 + \frac{E_k}{2mc^2}}$$

per cui

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{E_k}{2mc^2}}} < \frac{h}{\sqrt{2mE_k}}$$

che si riduce giustamente a quella classica quando $E_k \ll 2mc^2$. Ovviamente al crescere di E_k la lunghezza d'onda di De Broglie, anche per particelle relativistiche, diminuisce e tende comunque a 0 visto che, anche nel limite ultrarelativistico dove $E_k \rightarrow cp$ avremo $\lambda \rightarrow \frac{hc}{E_k}$.

5.2 Proprieta' ondulatorie e quantizzazione

Il successo del principio quantico di De Broglie e della cosiddetta **meccanica ondulatoria** che con essi si andava sviluppando fu' dovuto al fatto che questi sembravano essere alla base dell'ipotesi di **quantizzazione delle orbite** dell'atomo di Bohr.

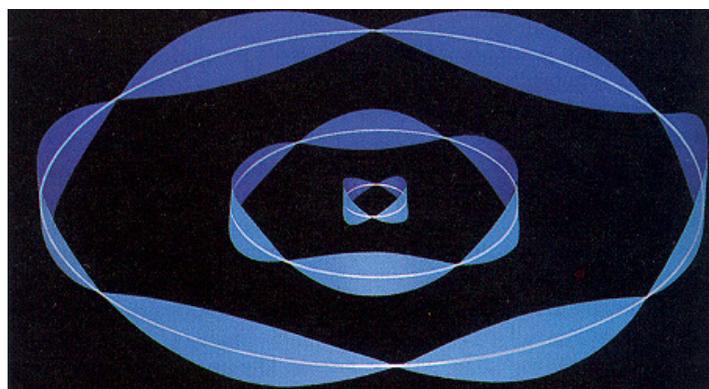
Infatti, in termini dell'onda pilota, chiedere che lo stato dell'elettrone orbitante su un'orbita circolare sia *stazionario* non potra' significare altro che pretendere che la lunghezza

d'onda "pilota" sia *stazionaria* sull'orbita di raggio r ; ovvero che vi sia contenuta un *numero intero di volte*. In altre parole, introducendo la relazione di De Broglie, dovrà essere

$$2\pi r = n\lambda = n\frac{h}{p}$$

condizione da cui discende la quantizzazione del momento angolare alla Bohr essendo

$$L = mvr = pr = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar$$



Orbite su cui è possibile costruire onde stazionarie associate a particelle con quantità di moto (quindi lunghezza d'onda) definita.

Cosa desiderare di più?

Si noti anche che la formula di quantizzazione di Sommerfeld-Wilson

$$\oint pdq = nh$$

può a questo punto essere riscritta come

$$\oint \frac{1}{\lambda} dq = n$$

ed essere interpretata come una condizione di stazionarietà su generiche orbite periodiche nello spazio delle fasi.

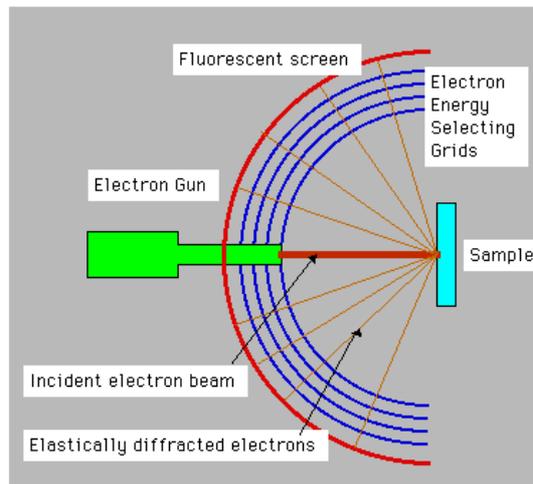
La **meccanica quantistica** e in particolare la sua interpretazione **ondulatoria** dovuta a Schrodinger (1926), che verrà sviluppata negli anni successivi, sarà sostanzialmente l'interpretazione e lo studio delle implicazioni associate a questi fenomeni ondulatori previsti da De Broglie, previsioni che come si è visto (App. 7.4.1) nascono da un'esigenza intrinsecamente **relativistica**.

5.3 Diffrazione di elettroni

Nel tentativo di migliorare, presso la Bell Telephone Laboratories, le prestazioni delle valvole termoioniche che venivano prodotte, **Davisson e Germer** osservarono, pare per puro caso, le prime figure di diffrazione di elettroni da cristalli (1925). Stavano studiando la diffusione di elettroni da elettrodi di **nicel** (normalmente policristallino) al fine di ottimizzare i percorsi degli elettroni all'interno delle valvole termoioniche, quando un incidente alla linea di vuoto, indispensabile al funzionamento delle valvole, produsse una rapida ossidazione del bersaglio di **nicel** che era molto caldo rendendo così necessaria una ricottura del nichel per liberare l'ossido. Era stata così, involontariamente, ottenuta una lenta ricristallizzazione in alcuni monocristalli di nichel, e quando il campione fu rimontato sul fascio si produsse un pattern di diffusione completamente diverso da prima. Questo mostrava alcuni picchi del tutto simili alla diffrazione alla Bragg dei raggi-X dai piani cristallini più altre strutture più deboli, simili alla diffrazione della luce da un reticolo piano di spaziatura comunque confrontabile con le distanze interatomiche. Studiando anche la dipendenza delle distribuzioni di intensità dalla velocità degli elettroni stabilirono che le figure di diffrazione erano compatibili con quelle prodotte da una sonda con lunghezze d'onda in ragionevole accordo con quelle prevista dalla **relazione di De Broglie** ovvero (vedi App. 7.4.2 per maggiori dettagli)

$$\lambda = \frac{h}{p} \simeq \frac{h}{m_0 v}$$

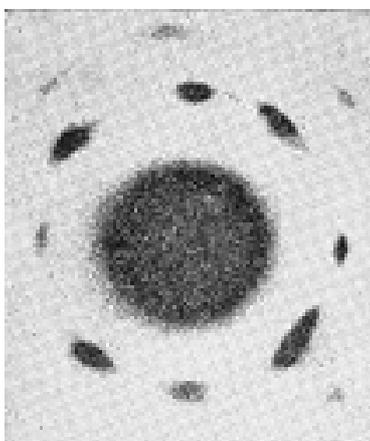
Dimostrarono così il comportamento ondulatorio della materia inaugurando la tecnica di diffrazione di elettroni.



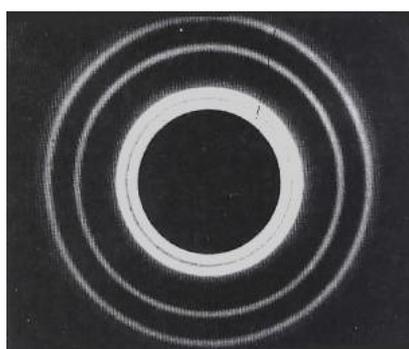
Schema di uno strumento per diffrazione di elettroni di bassa energia (LEED Low Energy Electron Diffraction). Le griglie (grids) servono a filtrare gli elettroni che hanno subito scattering elastico da quelli di più bassa energia che hanno subito processi anelastici.

Valgono per gli elettroni molte delle cose dette a proposito della diffrazione di raggi X. Ad esempio si potrà fare diffrazioni di elettroni usando la tecnica di Laue, ossia usando radiazione incidente "bianca" (non monocromatica) e sfruttare la natura policristallina del campione (o ridurlo in polvere finissima) per registrare anelli di diffrazione

In effetti esperimenti di questo tipo usando elettroni di energia maggiore (circa 10^4 eV) furono eseguiti quasi simultaneamente a quelli di Davisson e Germer da **George Paget Thompson** (il figlio di J. J. Thompson, cui toccò scoprire la natura ondulatoria dell'elettrone che 30 anni prima suo padre aveva scoperto come particella !!) che ottenne per la prima volta pattern di Laue da monocristalli di alluminio e anelli di diffrazione da oro policristallino e da alluminio sia in polvere che policristallino.



Diffrazione alla Laue da monocristallo di alluminio investito da elettroni a spettro bianco (G.P. Thomson)



Gli anelli di diffrazione di elettroni monocromatici di alta energia da polvere di alluminio (G. P. Thomson 1927). In questo caso la diffrazione è praticamente identica a quella ottenibile con raggi X di pari lunghezza d'onda

Evidenze di **comportamento ondulatorio** furono poi trovate pure per **particelle neutre** come il **neutrone**. In effetti queste considerazioni sulle tecniche di diffrazione si possono estendere a tutti i tipi di sonda a prescindere dalla loro natura purché la lunghezza d'onda sia quella voluta! Le tecniche più diffuse (ancora oggi) sono lo scattering di elettroni, di raggi-X e di neutroni anche esso simile qualitativamente alle figure qui riportate.

Evidenze ancora più dirette di **comportamento ondulatorio** furono poi trovate ripetendo i classici esperimenti fatti da Young per la luce ma questo avverrà molto più tardi vista la difficoltà pratica di realizzare fenditure di dimensioni nanometriche.

Capitolo 6

Onde e particelle

La natura discreta della materia, come pure la natura ondulatoria della luce non sono quindi sufficienti a descrivere completamente la realtà. Dobbiamo, per spiegare i fatti sperimentali ammettere che un **dualismo onda-particella** accomuni il fotone e l'elettrone e che questi due aspetti siano *complementari* nella descrizione dei fenomeni fisici ovvero che **non si manifestano mai insieme**.

Infatti appena cerchiamo di sovrapporre le due descrizioni, emergono alcuni paradossi che la nuova teoria (la meccanica quantistica, che dovrà abbracciare entrambi gli aspetti) dovrà risolvere.

In particolare osserviamo che:

- Un elettrone a energia definita ha anche momento definito; la sua **onda pilota** sarà dunque rappresentata da un'onda di frequenza e lunghezza d'onda definite, ovvero da un'onda piana del tipo

$$\psi(x, t) = \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) = \sin(\omega t - kx)$$

ma questa onda pervade, in ogni istante, tutto lo spazio ed è difficilmente associabile a una particella che si sposta da un punto a un altro. Ad esempio, se devo descrivere un elettrone emesso da un catodo che va a sbattere su un bersaglio l'onda piana non può andare bene: ci dovrà pur essere un momento in cui l'elettrone non è più sul catodo e non ancora sul bersaglio !!!

- Inoltre la velocità con cui si propaga l'onda pilota è data da $c' = \frac{\omega}{k} = \frac{c^2}{u}$ ed è molto maggiore di quella con cui si sposta realmente la particella

Se accettiamo che le due descrizioni siano assolutamente *complementari* ovviamente queste contraddizioni non pongono nessun problema. In effetti come disse Bohr nel 1926 enunciando per la prima volta il principio, un esperimento che mostri **contemporaneamente** le caratteristiche particellari e ondulatorie della materia o dei fotoni non può essere

neanche concepito. Tuttavia il tentativo di descrivere il comportamento di una particella localizzabile usando delle onde puo' aiutarci a chiarire alcuni aspetti particolari che emergono da una **descrizione duale** di una particella e a stabilire alcune caratteristiche derivanti dalla coesistenza delle due nature, caratteristiche che la nuova meccanica dovra' inglobare.

Il concetto di **complementarita'** introdotto da Born e' tuttora oggetto di interpretazioni controverse soprattutto per come debba intendersi il *contemporaneamente*.....Bohr sosteneva che entrambi gli aspetti ondulatorio e corpuscolare sono necessari per descrivere in modo *completo* le particelle del mondo microscopico, ma siccome per studiarlo noi dobbiamo in ultima analisi ricorrere a strumenti *classici* (con cui i nostri sensi possono interagire) che rendono i due aspetti inconciliabili, esisteranno delle limitazioni nella possibilita' di osservare entrambe gli aspetti.....

Localizzazione pacchetto d'onda e principio di indeterminazione

Cominciamo con l'osservare che per creare un'onda localizzata dobbiamo disporre simultaneamente di piu' lunghezze d'onda; ad esempio sommando 2 onde, di ampiezza uguale, aventi vettori d'onda $k \pm \Delta k$ e pulsazione $\omega \pm \Delta\omega$ avro', (usando le formule di addizione, $\sin(\alpha) + \sin(\beta) = 2 \sin\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right) \cos\left(\frac{\alpha-\beta}{2}\right)$)

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \sin[(k + \Delta k)x - (\omega + \Delta\omega)t] + \sin[(k - \Delta k)x - (\omega - \Delta\omega)t] = \\ &= 2 \sin(kx - \omega t) \cos(\Delta kx - \Delta\omega t)\end{aligned}$$

questa puo' essere vista come un'onda che, per via del fattore $\sin(kx - \omega t)$ si propaga con velocita' $\frac{\omega}{k}$ simile a quella delle sue due componenti, ma e' modulata da un "profilo", rappresentato dal fattore $\cos(\Delta kx - \Delta\omega t)$, che e' spazialmente piu' esteso della lunghezza d'onda originaria, che varia su dimensioni

$$\Delta x = \frac{\pi}{\Delta k}$$

(il semi-periodo spaziale a tempo fisso) e che si sposta con velocita', che chiameremo **velocita' di gruppo**, data da

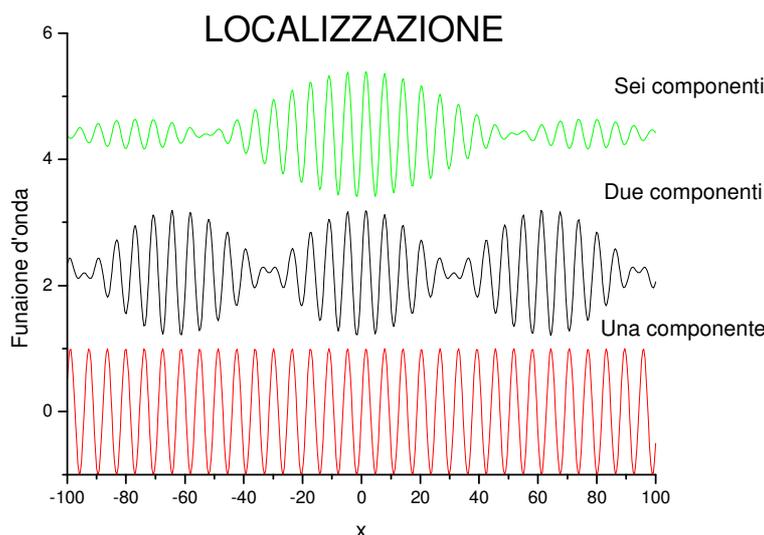
$$v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \quad (6.1)$$

Evidentemente se si tratta di **onde elettromagnetiche** nel vuoto $\omega = ck$ e quindi dovra essere sempre anche $\Delta\omega/\Delta k = c$ e la modulazione del profilo si sposta insieme all'onda stessa. Nel caso pero' dell'**onda pilota** (ma non solo, lo fanno anche le onde del mare!) avremo $\Delta\omega/\Delta k \neq \omega/k$; in particolare, applicando i principi di De Broglie avremo $\omega = 2\pi\nu = E/\hbar$ e $k = 2\pi/\lambda = \hbar p$, e quindi

$$v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \simeq \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = u \quad (6.2)$$

la modulazione procedera' quindi piu' lentamente dell'onda stessa.

Usando piu' valori di k (ad esempio n valori equispaziati compresi tra k e $k \pm \Delta k$) potro' costruire un "pacchetto d'onda" molto piu' localizzato, anche se destinato prima o poi a sfasarsi.



Esempi di localizzazione ottenuta sovrapponendo un numero finito di sinusoidi equispaziate in frequenza

In pratica se, a un certo istante voglio localizzare il mio pacchetto d'onda su dimensioni finite Δx , dovrò avere a disposizione un numero elevato di valori di k . Se i valori sono sufficientemente fitti, la somma

$$\psi(x) = \sum_i A_i \sin(k_i x - \omega_i t)$$

sara' rappresentabile da un integrale, ovvero (limitandoci a una sola dimensione spaziale) da

$$\psi(x, t) = \int A(k) \sin[kx - \omega(k)t] dk$$

dove per un'onda pilota associata ad una particella libera di massa m , la dipendenza di $\omega(k)$ da k sara' data dalla relazione relativistica-energia impulso che diventa

$$\omega^2(k) = \frac{m^2 c^4}{\hbar^2} + k^2 c^2 \quad (6.3)$$

La funzione $A(k)$ mi dice quanto deve valere l'ampiezza delle onde di dato valore di k (e quindi di p) per ottenere una certa forma della $\psi(x)$ (e viceversa). Da un punto di

vista matematico possiamo affermare che, ad un dato istante, il profilo spaziale $\psi(x)$ e' la trasformata di Fourier spaziale di $A(k)$ (che a sua volta sara' l'antitrasformata di $\psi(x)$).

Se ad esempio voglio costruire un pacchetto $\psi(x)$ con **profilo Gaussiano** caratterizzato da una varianza spaziale σ_x^2

$$\psi(x) \propto \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}\right)$$

l'analisi di Fourier mi insegna che la funzione $A(k)$ dovra' essere una Gaussiana data da

$$A(k) \propto \exp\left(-\frac{k^2}{2\sigma_k^2}\right)$$

caratterizzata cioe' da una varianza nello spazio k data da

$$\sigma_k^2 = \frac{1}{4\sigma_x^2}$$

Assumendo che le deviazioni standard ($\sigma = \sqrt{\sigma^2}$) rappresentino l'indeterminazione Δx e Δk delle variabile di interesse, avremo

$$\Delta x \Delta k = \sigma_x \sigma_k = \frac{1}{2}$$

e quindi poiche, in base alla relazione di De Broglie

$$k = \frac{2\pi}{h}p = \frac{p}{\hbar}$$

sara'

$$\Delta k = \frac{2\pi}{h} \Delta p = \frac{1}{\hbar} \Delta p$$

e risultera' essere

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$$

Questo risultato generalizza quello ottenuto dall'analisi della sovrapposizione di due sole onde.

Dettagli numerici a parte, (il segno uguale vale solo per distribuzioni Gaussiane altrimenti vale sempre il segno \geq), la relazione trovata afferma che se vogliamo far *coesistere* la rappresentazione ondulatoria con quella di particella pensando di rappresentare una **particella in moto** con un **pacchetto d'onde**, deve esistere un *principio di indeterminazione* che afferma che: se voglio un onda localizzata (Δx piccolo) sara' fortemente indeterminata la quantita' di moto da associare alla particella (Δp grande) in modo che il loro prodotto resti dell'ordine di h (e viceversa, Δp piccolo implica Δx grande). *In altre parole per far convivere una particella con la sua natura ondulatoria devo assumere che sia impossibile conoscere, simultaneamente e con precisione arbitraria, la sua posizione e la sua quantita'*. Questa relazione sara' poi nota come **principio di indeterminazione di Heisenberg** (1927) ed e' uno dei risultati generali della meccanica quantistica.

Velocita' della particella e velocita' di gruppo del pacchetto

Questa identificazione *Particella in moto* \rightarrow *Pacchetto d'onde* (e quindi non onda piana) risolve anche il paradosso della diversa velocita' tra l'onda pilota che si propaga con $c' = \lambda\nu = \frac{\omega}{k} = \frac{c^2}{u}$ e la particella che si sposta con velocita' u . Infatti si puo' dimostrare che un pacchetto d'onde comunque costruito si sposta con velocita' v_g (detta "velocita' di gruppo") che nel caso di due sole onde componenti abbiamo visto essere data da $v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k}$ e che nel limite continuo puo' essere generalizzata definendo,

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

Usando i principi quantici la velocita' di gruppo diventa (de Broglie 1924)

$$v_g = \frac{h2\pi d\nu}{2\pi dp} = \frac{dE}{dp}$$

e poiche' per una particella di massa m_0 a riposo vale,

$$\frac{dE}{dp} = \frac{c^2 p}{E} = \frac{c^2 \gamma m_0 u}{\gamma m_0 c^2} = u$$

si ottiene che *la velocita' della particella puo' essere identificata con la velocita' di gruppo del pacchetto* (che tra l'altro e' una velocita' con cui puo' essere trasportata energia!).

N.B. il risultato sara' vero anche nel limite non relativistico essendo $E = \frac{p^2}{2m}$; $\rightarrow \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = u$.

Indeterminazione e stati stazionari

Si noti anche che, usando la definizione di velocita' di gruppo, la relazione di indeterminazione puo' essere riletta come

$$\Delta x \Delta p = \Delta x \left(\frac{\Delta p}{\Delta E} \right) \Delta E = \frac{\Delta x}{v_g} \Delta E = \Delta t \Delta E = \frac{\hbar}{2}$$

dove Δt rappresenta il tempo in cui il pacchetto transita nella sua zona Δx di definizione; questo Δt rappresenta in altre parole il **tempo di osservazione** dello stato mentre ΔE rappresenta l'indeterminazione del suo contenuto energetico che da tale osservazione consegue. Esiste cioe' anche un *principio di indeterminazione tra energia e tempo*. Detto in altre parole, se un onda ha energia (e quindi frequenza) perfettamente definita $\Delta E = 0$ deve essere un onda armonica e quindi sara' osservabile per un tempo infinito!

Generalizzando ulteriormente il concetto, se voglio che un qualunque stato abbia **energia ben determinata**, dovro' poterlo osservare per un tempo molto lungo (cioe' lo stato deve essere **stazionario**) e, viceversa, uno stato che dura poco nel tempo (instabile) non potra' avere un energia ben definita!

Lo stato fondamentale sara' d'altra parte uno stato a energia perfettamente definita ($\Delta E = 0$) in quanto dura in eterno!

Se ne deduce tra l'altro che, poiche gli stati eccitati prima o poi decadono per emissione spontanea, essi non possono avere un energia infinitamente ben definita. Da un punto di vista spettroscopico l'indeterminazione energetica di uno stato si riflette nella **larghezza spettrale** $\Delta\omega$ delle righe sia di emissione che di assorbimento. In particolare per le righe dovute per decadimento, tramite emissione spontanea, allo stato fondamentale mi devo aspettare

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \sim \frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{\tau} = A \quad (6.4)$$

Una misura di larghezza di riga (se non intervengono altri fenomeni di allargamento, effetto doppler ad esempio) potra' quindi dare informazione sul tempo di vita dello stato ovvero sulla probabilita' di emissione spontanea.

[.....e con la stazionarieta' degli stati eccitati dell'atomo di Bohr come la mettiamo !!!!...un problema che si e' gia' presentato discutendo i coefficienti di Einstein e che si puo' risolvere considerando che gli stati eccitati dell'atomo di Bohr sarebbero stazionari per un atomo isolato, ma l'atomo non e' **mai veramente isolato**, e' sempre in interazione con il campo di radiazione di elettromagnetica (energia di punto zero) anche quando non ci sono fotoni !!]

Indeterminazione e sistemi legati

Un'altra conseguenza del principio di indeterminazione di Heisenberg e' che un sistema legato, la cui curva di potenziale $V(x)$ possiede cioe' un minimo, non potra' mai localizzarsi nel minimo stesso. Infatti se cosi fosse avrebbe simultaneamente **posizione perfettamente definita e quantita' di moto** nulla e quindi anche essa **perfettamente definita!!**. Ne segue che tutti i sistemi *legati* avranno un valore minimo dell'energia che e' maggiore del minimo del potenziale, ovvero possiedono un contenuto minimo di energia cinetica maggiore di zero !!!! Maggiore sara' la localizzazione maggiore dovra' essere questa energia di punto zero.

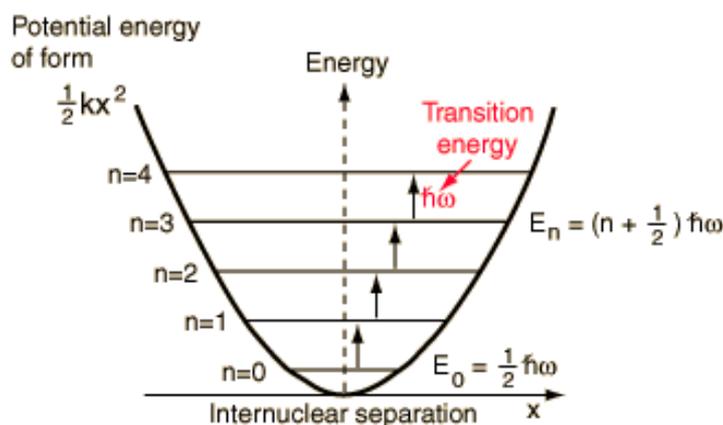
Se ad esempio provate ad immaginare lo stato fondamentale di un oscillatore armonico di frequenza ν_0 (dove lo zero delle energie e' preso nel minimo del potenziale) l'argomento appena esposto giustifica il fatto che la quantizzazione delle energie nella forma $E_n = n h \nu_0$ con $n = 0, 1, 2, \dots$ non e' accettabile. In effetti la meccanica quantistica fornisce come abbiamo gia' ricordato, un risultato leggermente diverso, ovvero

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots$$

dove il termine $\frac{1}{2} h \nu_0$ rappresenta proprio la cosiddetta energia di punto zero che effettivamente cresce con ν_0 e quindi con la curvatura $\left(\frac{d^2 V}{dx^2} \right)_{\min}$ del potenziale nel minimo

essendo

$$\nu_0 = 2\pi\omega_0 = 2\pi\sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\sqrt{\frac{1}{m} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{\min}} \quad (6.5)$$



Schema dei livelli di un oscillatore armonico. La spaziatura dei livelli $h\nu_0$, come pure il valore minimo dell'energia pari a $\frac{1}{2}h\nu_0$ sono determinati dalla curvatura del potenziale nel minimo.

In altre parole, piu' cerco di localizzare l'oscillatore aumentando la forza di richiamo, piu' aumenta l'energia di punto zero.

In conclusione la nuova *meccanica ondulatoria* (o *quantistica*) dovra' rispecchiare entrambe le caratteristiche insite nel dualismo onda-particella che abbiamo qui discusso, ovvero sia il *principio di indeterminazione* sia il legame tra velocita' della particella e la *velocita' di gruppo* del pacchetto d'onda

6.1 Esperimenti ideali e reali con doppia fenditura

Resta ancora da capire "cosa e'" l'onda pilota, ovvero come puo' essere interpretata l'ampiezza dell'onda di De Broglie che si propaga insieme alla particella in moto.

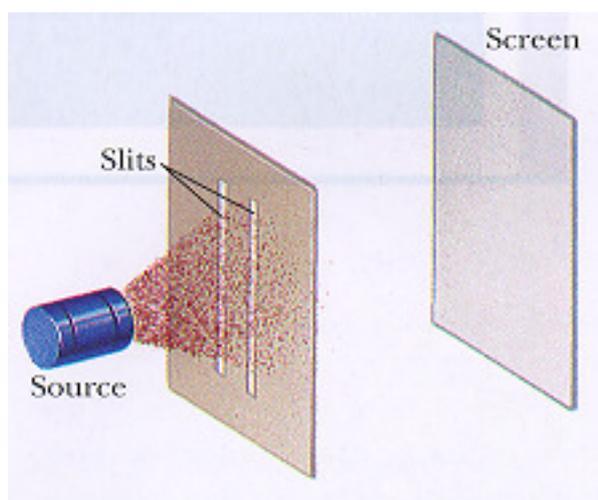
Per arrivare a capire, almeno da un punto di vista euristico, le proprieta' dell'onda pilota (*cosa rappresenta appunto l'ampiezza, di che proprieta' gode e infine a che equazione obbedisce*), discuteremo il risultato di un esperimento di interferenza, analogo all'esperimento di Young, fatto usando due fenditure parallele ("slits" in inglese) su cui viene inviato:

- un fascio di *particelle classiche* (proiettili)
- delle onde classiche, come le onde di superficie di un liquido (onde capillari) o un fascio sufficientemente intenso di *luce* (esperimento di Young)

- e infine un fascio di particelle microscopiche come gli *elettroni*

Spesso questa discussione viene fatta pensando all'ultimo dei tre come ad un esperimento *ideale* (gedanken experiment = esperimento pensato) perché così Feynmann lo descrisse nell'introduzione al volume "Lectures on Physics" Vol. 3, (Zanichelli). In realtà quando scrisse il libro, agli inizi degli anni sessanta, questi esperimenti erano già stati fatti usando fasci di elettroni (vedi App. 7.4.4) mentre una versione più sofisticata usando un solo elettrone alla volta fu fatta nel 1975 da un gruppo di ricercatori italiani (Merli, Missiroli, Pozzi), esperimento che è stato giudicato, da un sondaggio del 2002 della rivista *Physics World*, come **l'esperimento più bello** della fisica. A prescindere comunque dalla fattibilità dell'esperimento, la grande messe di dati sperimentali sul comportamento delle particelle elementari, in possesso dei fisici anche prima che si potessero fare effettivamente esperimenti con fenditure, ci garantisce in ogni caso che le cose vadano proprio così come le ha descritte Feynmann.

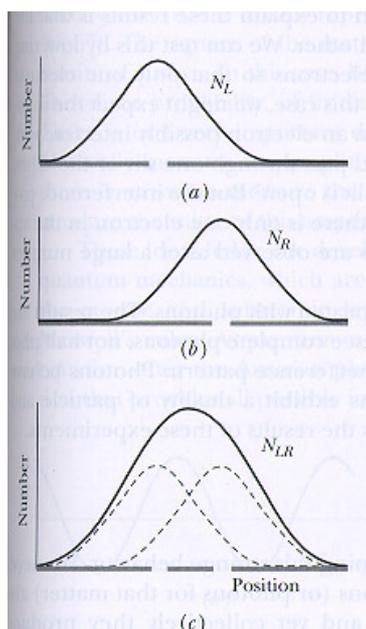
Assumiamo, per cominciare, che in tutti e tre i casi (pallottole, onde, elettroni) quello che possiamo misurare sia **solo** quello che si può rilevare su uno schermo (screen) posto a valle delle fenditure



Rappresentazione grafica del dispositivo per studiare la diffrazione da una doppia fenditura

Proiettili Incominciamo con i proiettili che assumeremo vengano sparati, pochi alla volta in modo da non sbattere l'uno contro l'altro, da un cannoncino non molto preciso in modo da "illuminare", alla lunga, entrambe le fenditure in modo omogeneo. I proiettili che arrivano sullo schermo vengono raccolti e contati come oggetti interi; ogni proiettile che arriva lascia cioè un segno sullo schermo e potremo costruire la **distribuzione del**

numero di proiettili arrivati per unita' di tempo $N(x)$ in funzione della coordinata x ortogonale alle fenditure stesse. Se immaginiamo di eseguire l'esperimento aprendo prima solo la fenditura di sinistra (L), poi solo la fenditura di destra (R) e infine tenendo tutte e due le fenditure aperte (LR), troveremo, se i tempi di apertura sono uguali e abbastanza lunghi, i risultati mostrati in figura e noteremo che la distribuzione ottenuta con entrambe le fenditure aperte e' semplicemente la **somma** di quelle ottenute aprendo una sola fenditura alla volta.



I risultati dell'esperimento fatto usando proiettili

Definendo le probabilita' per unita' di tempo come $P(x) = N(x)/N$ avremo che

$$P_L(x) + P_R(x) = P_{LR}(x)$$

Questo e' conseguenza dal fatto che, quando apriamo tutte e due le fenditure, tutti i proiettili che arrivano sullo schermo sono passati *o attraverso L, o attraverso R*. **In altre parole non interferiscono** tra di loro.

Onde In questo caso quello che potremo misurare l'ampiezza delle onde $h(x)$ o anche la loro intensita' $I(x) = Ah^2(x)$ (magari evitando in qualche modo la riflessione da parte dello schermo). L'ampiezza e' una grandezza oscillante a media nulla del tipo (non necessariamente complessa)

$$h(x) = h \exp i [\omega t + \varphi(x)]$$

per la quale vale la sovrapposizione lineare delle ampiezze nel senso che

$$h_{LR}(x) = h_L(x) + h_R(x)$$

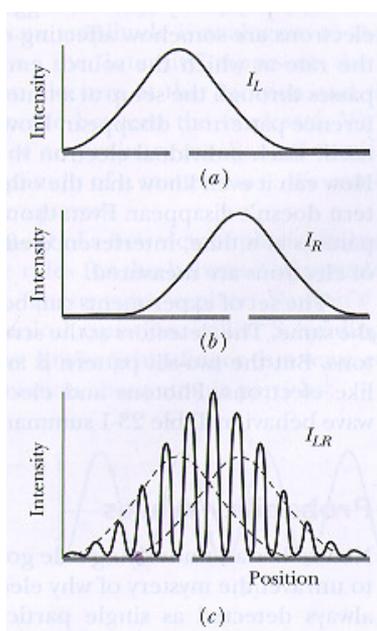
L'ampiezza totale $h_{LR}(x)$ non e' pero' molto adatta a caratterizzare i risultati dell'esperimento essendo una grandezza oscillante a media nulla per cui discuteremo cosa succede all'intensita' (Peraltro per la radiazione elettromagnetica spesso la frequenza e' troppo alta per poter misurare le ampiezze dei campi!).

L'intensita', che potra' essere mediata nel tempo, potra' quindi essere scritta come

$$\begin{aligned} I_{LR}(x) &= I_L(x) + I_R(x) + 2Ah_L(x)h_R(x) = \\ &= I_L(x) + I_R(x) + Ah_Lh_R \cos \delta\varphi(x) \end{aligned}$$

dove

$$\delta\varphi(x) = \varphi_L(x) - \varphi_R(x)$$



I risultati dell'esperimento eseguito con onde

In questo caso la grandezza riportata e' una grandezza *continua* che non e' banalmente data dalla somma delle intensita' essendo presente un termine interferenziale $2Ah_L(x)h_R(x) = Ah_Lh_R \cos \delta\varphi(x)$ che puo' essere sia positivo che negativo al variare di x . In particolare, se d e' la distanza delle fenditure, si troveranno dei massimi e dei minimi dell'intensita' nelle direzioni angolari date rispettivamente da

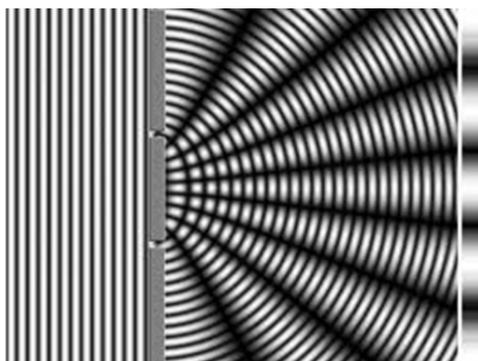
$$\begin{cases} d \sin \theta_{Max} = n\lambda \\ d \sin \theta_{min} = (2n + 1)\lambda \end{cases}$$

caratterizzati quindi da una separazione angolare

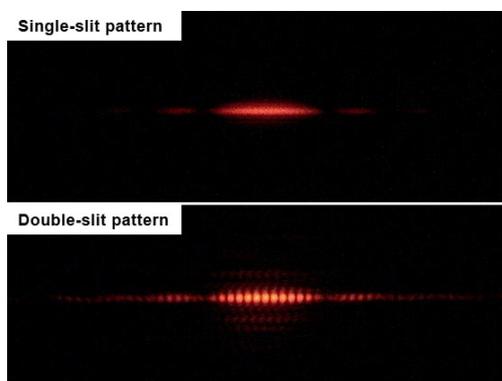
$$\Delta\theta \simeq \Delta \sin \theta = \lambda/d$$

Un esempio concreto ben noto e' la diffrazione di un'onda piana elettromagnetica (classica, cioe' composta da molti fotoni) da una doppia fenditura (Thomas Young 1805, vedi App. 7.4.3) il cui comportamento convinse tutti che effettivamente la luce si propagava in modo ondoso.

Vale la pena notare che mentre per le onde di superficie noi possiamo **vedere le onde** e la loro interferenza (ad esempio usando un ondoscopio),



per la luce possiamo vedere solo l'effetto che l'interferenza delle onde produce sull'**intensita'** sullo schermo

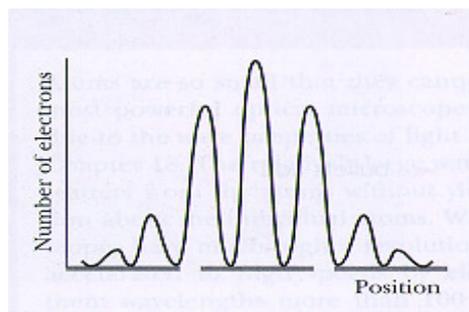


Elettroni In questo caso sappiamo **contare gli elettroni** che arrivano in x come **quantita' discrete**, (gli elettroni infatti arrivano come quantita' discrete e localizzate, infatti se metto 2 rivelatori l'elettrone e' rilevato **o da uno o dall'altro rivelatore**) posso quindi calcolare le probabilita' per unita' di tempo come per il caso dei proiettili. Si scopre pero' che, in questo caso, queste obbediscono a una relazione del tipo

$$P_{LR}(x) = P_L(x) + P_R(x) + \text{termine interferenziale}$$

Questo risultato e' compatibile col fatto che (come nel caso delle onde) le probabilita' P siano scrivibili come quadrati di ampiezze di **onde complesse** $\psi(x)$ tali che

$$\begin{cases} P_L(x) = |\psi_L(x)|^2 \\ P_R(x) = |\psi_R(x)|^2 \end{cases}$$



Il comportamento ondulatorio delle probabilita per particelle quantistiche

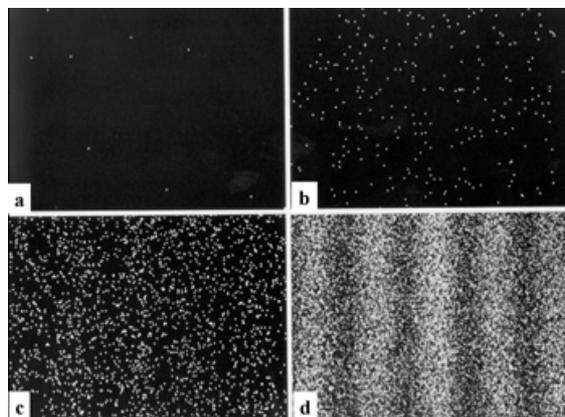
Tuttavia per gli elettroni, che arrivano sullo schermo e che abbiamo contato come quantita' discrete, **non sappiamo**, contrariamente al caso delle pallottole, se sono passati *o attraverso L, o attraverso R* (altrimenti, come per i proiettili, il termine interferenziale non avrebbe ragione di esistere). Notate che i singoli elettroni non si possono sminuzzare, ne e' pensabile che facciano giri strani passando piu' volte dalle fenditure, infatti in questo caso bisognerebbe ammettere che, chiudendo una fenditura, quelli che passano dall'altra, aumentano a diminuiscono a seconda del valore della x !

*In conclusione gli elettroni arrivano e si contano come **proiettili** ma le distribuzioni di probabilita' si comportano come le **intensita' delle onde**.*

E' interessante notare che la stessa cosa succede anche per la **luce** se ci mettiamo nel **regime quantistico**, in cui mi metto cioe' a contare i singoli fotoni che arrivano in x anziche' misurare l'intensita' dell'onda (questo si puo' fare sia usando un fotomoltiplicatore sia contando i granelli impressionati di una pellicola fotografica). Anche per il singolo fotone non potremo dire se sia passato da L o da R .

C'e' un ulteriore punto che va chiarito: prima di procedere dobbiamo essere sicuri che gli elettroni o i fotoni del nostro esperimento non stiano interagendo gli uni con gli altri durante il tragitto dalla sorgente al rivelatore. Questo si puo' fare riducendo il numero di elettroni (o fotoni) incidenti fino a quando non siamo sicuri che c'e' un solo elettrone (o fotone) all'interno del nostro apparato. Anche questo esperimento (che e' stato considerato il piu' bello mai fatto in fisica da un sondaggio del 2002 della rivista Physics World) e' stato fatto e il comportamento sopra descritto e' stato verificato ormai in grande dettaglio: inizialmente sullo schermo si vedono puntini sparsi che accumulandosi uno ad uno danno luogo a una distribuzione spaziale che col crescere del tempo assume le caratteristiche di

una figura di interferenza.



Nell'esperimento con 2 fenditure, gli elettroni rilevati uno alla volta, piano piano costruiscono una figura di interferenze.

Per avere la risposta giusta nel caso dei fotoni, basta calcolare la propagazione del campo elettromagnetico usando le equazioni di Maxwell, calcolare le intensità con il quadrato del campo e interpretarle come proporzionali al numero di fotoni. Qualcosa di analogo dovremo abituarci a fare anche con gli elettroni e le particelle in generale: *una volta trovata l'equazione d'onda per la $\psi(x)$ che ne descrive cioè la propagazione, e dopo averla opportunamente risolta ne dovremo calcolare il modulo quadro per ottenere la probabilità di trovare una partecella in x .*

Si noti che anche l'esperimento eseguito con proiettili avrebbe potuto avere effetti interferenziali, magari non li abbiamo visti perché erano su dimensioni spaziali molto inferiori alle dimensioni del rivelatore !!!! questo almeno ci suggerisce la relazione di De Broglie.

6.2 I principi della meccanica ondulatoria

Da quanto sopra enunciato si deduce che la nuova meccanica dovrà attenersi ai seguenti principi nel descrivere i sistemi fisici.

- i) I sistemi fisici sono descritti da una funzione **complessa** di x e t , $\psi(x, t)$, detta "funzione d'onda" che indicheremo con $\psi(x, t)$ e che potrebbe avere le proprietà dell'onda pilota di De Broglie. Questa sarà soluzione di un'equazione d'onda che ne governa l'evoluzione spazio temporale (sarà poi l'**equazione di Schroedinger**).
- ii) Sebbene il significato fisico di $\psi(x, t)$ non sia noto, $|\psi(x, t)|^2$ deve rappresentare qualcosa di misurabile. (La funzione d'onda deve essere quindi complessa per avere una rappresentazione che non introduca dipendenze spazio temporali in $|\psi(x, t)|^2$ in

seguito a cambi di fase della funzione d'onda pur lasciando intatta la possibilita' che esistano effetti interferenziali dovuti a differenze di fase)

Inizialmente Schroedinger pensava che questo qualcosa fosse proprio la **densita' di carica dell'elettrone** che veniva spalmata su una zona estesa di spazio. Questa interpretazione in vero era molto mal vista da chi aveva sposato la meccanica delle matrici (Heisenberg in primis) la cui formulazione, molto piu' astratta di quella di Schroedinger, era inconciliabile con la pretesa di visualizzare il mondo microscopico in modo classico. La soluzione al dilemma arrivo' nel 1926 da Max Born il quale propose che $|\psi(x, t)|^2$ dovesse essere interpretata come la *densita' di probabilita'* di trovare la particella nei dintorni di x all'istante t privando cosi' la funzione d'onda di qualsiasi aspetto materiale. E' questa l'interpretazione ormai considerata *ortodossa* della equazione di Schroedinger dovuta alla scuola di Copenhagen anche se ne esistono diverse altre.

E' evidente che quando un rivelatore individua un elettrone in un posto x ad un istante t la funzione d'onda, che prima occupava una'ampia regione di spazio, collassa istantaneamente ma, nell'interpretazione probabilistica, questo collasso istantaneo non comporta movimento di quantita' reali; e' solo una probabilita' che si trasforma di colpo in certezza.

6.2.1 Qual'e' il cammino percorso?

Ma c'e' dell'altro.

Cosa succede se aggiungo al mio apparato sperimentale un sistema per rivelare effettivamente il passaggio delle particelle da L o da R ? Continuo' in questo caso a veddere le frange di interferenza?

In base al principio di complementarita' Bohr, poiche' l'**interferenza** e il **cammino percorso** sono aspetti complementari mi devo aspettare che se evidenzio l'aspetto particellare individuando il percorso gli elettroni, questi non potranno mostrare contemporaneamente un comportamento ondulatorio, in altre parole non ci sara' piu' interferenza!! Sembra quindi che introdurre o meno il meccanismo di rivelazione del cammino percorso possa far cambiare comportamento o natura stessa dell'elettrone (onda o particella) minando l'esistenza di una realta' oggettiva!! Era questa una cosa che disturbava molto di Einstein che nel 1927 per primo propose la versione modificata dell'esperimento gedanken (in verita' leggermente diversa da quella che descriveremo) con la quale si sarebbe potuto conoscere il percorso continuando a vedere l'interferenza.....ma Bohr mostro', usando il principio di indeterminazione, che cio' non sarebbe stato possibile.....

Vediamo un po' meglio cosa succede se modificare l'esperimento gedanken posizionando ad esempio una sorgente luminosa vicino alle fenditure e usiamo la diffusione della luce da parte della particella che passa per stabile in quale fenditura e' passata. Se la luce usata e' abbastanza intensa **tutte** le particelle che arrivano al rivelatore saranno state viste passare o da L o da R . In questo caso, confrontando le nuove probabilita' $P'(x)$ con quelle ottenute

precedentemente, si scoprirebbe che

$$\left\{ \begin{array}{l} P'_L(x) = P_L(x) \\ P'_R(x) = P_R(x) \\ P'_{LR}(x) = P'_L(x) + P'_R(x) \neq P_{LR}(x) \end{array} \right.$$

ovvero che **non ci sono piu' gli effetti interferenziali** e tutto avviene **esattamente come per i proiettili**. Anche questo esperimento e' stato relamente fatto negli anni' 90.

Puo' pero' sorgere il sospetto, legittimo peraltro, che sia stata l'interazione della luce con le particelle ad alterare il risultato e che riducendo l'interazione si possa recuperare la figura interferenziale pur continuando a conoscere il cammino percorso. Per fare cio' potremmo provare percio' a **ridurre l'intensita'** della sorgente per diminuire l'influenza della luce. Ci imbatteremmo in questo caso, a furia di diminuire l'intensita', nel fatto che la radiazione stessa e' quantizzata, essendo fatta di fotoni, e che quindi non si riesce a ridurre piu' di tanto l'effetto di un singolo fotone sul singolo elettrone, tutto quello che succede e che, riducendo il numero dei fotoni, non riusciamo piu' a rilevare il passaggio di *tutti* gli elettroni che arrivano al rivelatore. Troveremmo comunque, calcolando separatamente le distribuzioni degli elettroni di cui si e' rilevato il passaggio (cosa che sara' fattibile solo se gli elettroni transitano uno alla volta nel nostro apparato), che **per quelli di cui e' stato rilevato il passaggio non c'e' piu' interferenza mentre per gli altri questa rimane intatta**.

Potremmo provare allora, sempre per diminuire l'influenza della nostra misura, **a ridurre l'energia** del singolo fotone abbassando la frequenza della radiazione, ossia aumentandone la lunghezza d'onda. Ci accorgemmo che nel momento stesso in cui qualcosa potrebbe iniziare a cambiare, la lunghezza d'onda della radiazione usata e' arrivata ad essere talmente grande che non saremmo piu' in grado di distinguere da quale fenditura l'elettrone sia passato (ricordate che la risoluzione spaziale massima di uno strumento ottico dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione usata)!! Dovremo percio' concludere che, non appena siamo certi di non aver disturbato troppo l'elettrone, non siamo piu' in grado di sapere quale percorso ha seguito! Non e' possibile diminuendo il disturbo provocato all'elettrone tornare a vedere le frange interferenziali continuando a sapere quale percorso l'elettrone ha fatto.

Possiamo concludere che e' la sola **conoscenza** del percorso seguito che distrugge gli effetti interferenziali.

Per essere un po' piu' quantitativi possiamo calcolare quale dovrebbe essere la lunghezza d'onda λ_0 della luce da usare per essere certi che non sia la sua interazione con gli elettroni a distruggere gli effetti interferenziali. Infatti per non distruggere gli effetti interferenziali la deviazione $\Delta\theta$ subita dagli elettroni non deve superare il valore

$$(\theta_{Max} - \theta_{min}) \sim \lambda_e/d$$

che separa un massimo da un minimo della figura di diffrazione. Poiche' il fotone possiede una quantita' di moto pari a h/λ_0 , urtando con un elettrone, sara' in grado di variare, per

effetto Compton, la quantità di moto di quest'ultimo al massimo di $\Delta p \sim h/\lambda_0$ producendo una deviazione $\Delta\theta$ della traiettoria dell'elettrone, tenendo conto che stiamo parlando di deviazioni trasversali comunque molto piccole, data da

$$\Delta\theta \sim \frac{\Delta p}{p} \sim \frac{h}{\lambda_0 p}$$

La quantità di moto dell'elettrone vale $p = h/\lambda_e$ per cui

$$\Delta\theta \sim \frac{\lambda_e}{\lambda_0}$$

e affinché il pattern interferenziale non venga distrutto dovrà essere

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_0} < \frac{\lambda_e}{d}$$

Per non rischiare di alterare il pattern interferenziale, dovremo quindi usare radiazione di lunghezza d'onda

$$\lambda_0 > d$$

Ma con questa lunghezza d'onda, *per colpa della natura ondulatoria dei fotoni*, non potrò più distinguere oggetti che non siano a distanza maggiore di d , ovvero non potrò capire da quale fenditura è passato l'elettrone !!

In conclusione, sulla base dei risultati sperimentali del nostro esperimento pensato (ma ormai anche fatto!), possiamo affermare che: **se so' da dove passano le particelle queste non danno più luogo a interferenza, se invece non posso saperlo queste daranno luogo ai fenomeni interferenziali sovraesposti.** In altre parole, **la conoscenza della traiettoria, normalmente preclusa, distrugge gli effetti ondulatori associati alle particelle in moto.**

6.2.2 Il principio di sovrapposizione

Potrò quindi aggiungere ai principi della nuova meccanica il seguente *principio di sovrapposizione*:

- iii) Quando per un sistema si presentano **due alternative**, a ciascuna delle quali è associata una funzione d'onda ψ_1 e ψ_2 , se non so quale alternativa il sistema sceglierà, la funzione d'onda sarà data dalla *sovrapposizione lineare* delle due funzioni d'onda possibili,

$$\psi = \psi_1 + \psi_2$$

di modo che per la probabilità si avrà

$$P = |\psi_1 + \psi_2|^2 = P_1 + P_2 + 2\psi_1\psi_2$$

con i conseguenti possibili effetti interferenziali. Non appena faccio in modo di **sapere** quale alternativa il sistema ha scelto, distruggero' l'effetto interferenziale e avro'

$$P = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 = P_1 + P_2$$

Il principio e' ovviamente estendibile a situazioni con piu' alternative.

6.3 L'Equazione di Schroedinger

Secondo l'interpretazione canonica della fisica quantistica (interpretazione di Copenhagen) la $\psi(x, t)$, pur non essendo misurabile direttamente, deve contenere **tutte** le informazioni sulla particella e deve poter essere usata per predire il risultato di qualunque misura anche se il risultato potra' essere dato solo in termini probabilistici vista l'esistenza del principio di sovrapposizione.

L'equazione che governa $\psi(x, t)$, e' nota come equazione di Shroedinger e dovra' obbedire ai principi suesposti. Una derivazione euristica di questa equazione (in una sola dimensione spaziale) puo' procedere secondo i seguenti passi

1. in termini di p ed E , la funzione d'onda per una particella libera deve essere del tipo

$$\psi(x, t) = \exp[i(kx - \omega t)] = \exp\left[\frac{2\pi i}{h}(px - Et)\right]$$

dove abbiamo fatto uso sia della relazione di Einstein che di quella di De Broglie

2. Poiche per una siffatta onda piana valgono le seguenti relazioni

$$\begin{cases} -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t) = E\psi(x, t); \\ \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x, t) = p\psi(x, t); \quad \text{e} \quad -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x, t) = p^2\psi(x, t) \end{cases}$$

la relazione algebrica che classicamente definisce l'energia della particella (per velocita' non relativistiche), ovvero

$$\frac{p^2}{2m} = E$$

potra' anche essere scritta come

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t)$$

ottenedo cosi' un'equazione cui deve obbedire l'onda piana in questione Si noti che, cosi' facendo, abbiamo di fatto abbiamo identificato le **grandezze fisiche** (p ed E) con degli **operatori differenziali** che operano sulla funzione d'onda dati rispettivamente da

$$\begin{cases} p \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \\ E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \end{cases}$$

3. Questa equazione viene generalizzata in presenza di un campo di energia potenziale $V(x)$ dato da

$$V(x) = E - \frac{p^2}{2m}$$

per ottenere l'equazione completa (non relativistica) nota come **equazione di Schroedinger** (questo passaggio andra' giustificato e non e' banale come sembra)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{dx^2} \psi(x, t) + V(x) \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{dt} \psi(x, t)$$

Gli stati stazionari e gli autovalori dell'energia

Per capire come questo schema descrittivo puo' dare luogo ai fenomeni di **quantizzazione dell'energia** (ma non solo dell'energia!) possiamo notare che gli **stati stazionari**, per i quali l'osservabile $|\psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$ deve essere costante nel tempo, dovranno essere caratterizzati da funzioni d'onda della forma

$$\psi(x, t) = \psi(x) \exp(-iat)$$

con a costante. Poiche'

$$E\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{dt} \psi(x, t) = \hbar a \psi(x, t)$$

dovra' essere

$$a = \frac{E}{\hbar}$$

e questi stati saranno delle soluzioni con energia E definita e costante. L'equazione di Schroedinger per queste particolari **soluzioni stazionarie** si riduce dunque a un'equazione per la sola $\psi(x)$ che avra' la forma

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E\psi(x)$$

Questa equazione, una volta specificate le condizioni al contorno, potra' ammettere soluzioni solo per **particolari valori del parametro E** . Questi valori particolari sono detti **autovalori** e potranno essere sia un insieme discreto che continuo; le corrispondenti soluzioni (stazionarie) per la $\psi(x)$ sono dette **autofunzioni**.

Il calcolo delle autofunzioni e degli autovalori costituisce spesso il problema da risolvere in meccanica quantistica. Possiamo qui' notare alcune caratteristiche generali di queste soluzioni che hanno profonde conseguenze in meccanica quantistica:

- L'equazione e' lineare. Qualsiasi combinazione lineare di soluzioni e' ancora soluzione (e' quindi compatibile con il principio di sovrapposizione) .

- L'equazione ammette soluzioni complesse. Tenete presente che, anche se saranno i moduli quadri delle funzioni d'onda ad essere interpretabili fisicamente, le fasi svolgeranno un ruolo essenziale quando si sommano due soluzioni!
- In presenza di un potenziale confinante a barriere finite, nulla impedisce alla funzione d'onda di essere diversa da zero in tutto lo spazio e quindi anche **fuori della zona di confinamento** anche se l'energia totale e' inferiore alla barriera di potenziale (effetto tunnel).

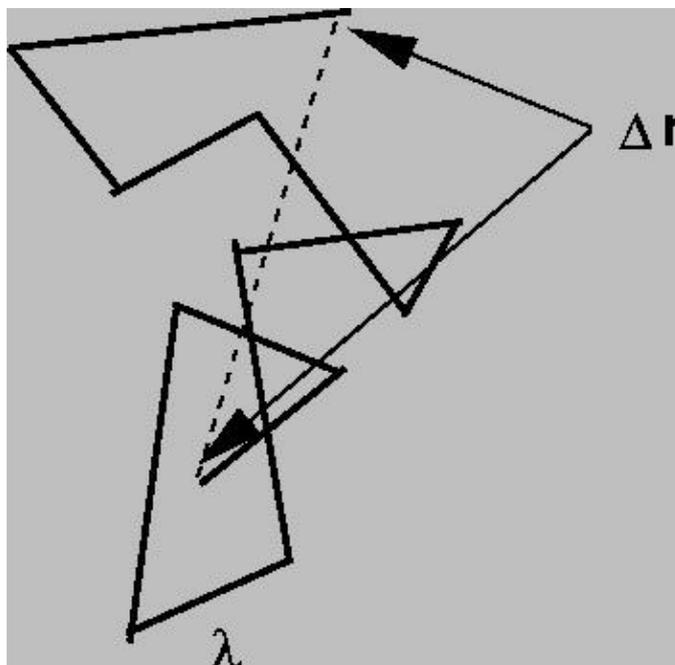
Capitolo 7

APPENDICI ALLA PARTE III

7.1 Atomi classici

7.1.1 La diffusione Browniana e il numero di Avogadro

Fu osservato e studiato per la prima volta dal Botanico R. Brown all'inizio del XIX° secolo. Osservando al microscopio il polline in sospensione in un fluido, egli noto' che il moto era un caratteristico moto casuale (random) la cui spiegazione arrivo', diverse decine di anni dopo, con l'avvento della teoria cinetica che, anzi, vi vide la dimostrazione pratica dell'agitazione termica delle molecole di un fluido.



RAPPRESENTAZIONE DEL MOTO BROWNIANO: la line tratteggiata indica lo spostamento $\Delta r = |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|$ effettuato da una particella browniana dopo un certo numero di collisioni separate da distanze (di valor medio λ) con le molecole del fluido

Nel terzo lavoro del 1905 (anno *mirabilis* in cui comparvero sia quello sulla la **relativita' ristretta** che quello sull'**effetto fotoelettrico**) Einstein riuscì a quantificare il comportamento del moto Browniano e a suggerire una nuova *tecnica per misurare il numero di Avogadro*. La derivazione che presenteremo non e' quella originale di Einstein ma quella, piu' lineare, dovuta a P. Langevin.

Supponiamo di avere un gran numero di particelle identiche di raggio a e di massa m in un fluido di viscosita' di taglio η . La forza viscosa che agisce sulla particella che cerca di muoversi nel fluido e' data dalla legge di G. G. Stokes, ovvero

$$F_{vis} = -6\pi\eta a \frac{dx}{dt} = -b \frac{dx}{dt}$$

Questa forza rappresenta il risultato *medio*, sulla particella, delle continue e casuali interazioni con le molecole del fluido. Se voglio una equazione del moto che valga per oggetti microscopici, come appunto le particelle del moto browniano, dovro' tenere conto anche della componente casuale delle forze che si sovrappone ai suoi effetti medi descritti dalla viscosita'. Dovro' quindi aggiungere una componente, casuale e a media nulla, della forza che la particella subisce quando una molecola del fluido la colpisce F^{col} .

Questa componente casuale e' quella responsabile dei dettagli del moto Browniano. Trascurando la gravita' e la spinta di archimede, (che per le particelle in sospensione si

bilanciano quasi perfettamente) avremo, per una direzione x qualsiasi

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_x^{col} - b \frac{dx}{dt}$$

La soluzione dettagliata di questa equazione, che e' nota come **equazione di Langevin**, sara' molto complicata a causa della natura della componente random della forza collisionale. Quella per la media $\langle x(t) \rangle$ sara' invece assai poco interessante, in effetti mi aspetto che la componente random della forza essendo a media nulla produca, alla lunga, soluzioni a media nulla. L'idea geniale di Einstein fu quella di cercare la soluzione per $\langle x^2(t) \rangle$ ovvero per *lo spostamento quadratico medio* lungo x , arrivando a una descrizione non tanto del moto in se' per se', quanto per le fluttuazioni del moto stesso.

L'equazione voluta si trova moltiplicando di Langevin per x , che diventa

$$mx \frac{d^2 x}{dt^2} = x F_x^{col} - \frac{1}{2} b \frac{dx^2}{dt}$$

e osservando che poiche'

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx^2}{dt} = 2x \frac{dx}{dt} \\ \frac{d^2 x^2}{dt^2} = 2x \frac{d^2 x}{dt^2} + 2 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \end{array} \right.$$

avremo

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad (7.1)$$

e l'equazione precedente si potra scrivere anche

$$m \left[\frac{1}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right] = x F_x^{col} - \frac{1}{2} b \frac{dx^2}{dt}$$

Mediando tutti i termini dell'equazione, osservando che la media della derivata e' uguale alla derivata della media e che per l'equipartizione dell'energia

$$\left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \langle v_x^2 \rangle = \frac{K_B T}{m},$$

avremo

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2(t) \rangle + \frac{b}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle = \langle x F_x^{col} \rangle + K_B T$$

Se assumiamo, e questo e' un punto chiave, *che la forza collisionale e' una variabile a media nulla indipendente dalla posizione* x , il primo termine a destra dell'equazione e' identicamente nullo e potremo trovare immediatamente la soluzione ponendoci nel caso limite di *masse piccole* per le particelle in sospensione (dove l'effetto e' piu' vistoso perche le proprieta' inerziali diventano presto irrilevanti, questo non sara' ovviamente vero a tempi

piccoli dove, al contrario, le proprietà inerziali domineranno sempre). In questo limite, che equivale ad andare a tempi sufficientemente lunghi, sarà quindi

$$\frac{b}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle = K_B T$$

Questa può essere risolta con la condizione iniziale $\langle x^2(0) \rangle = 0$ e fornisce

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \langle x^2(t) \rangle = \frac{2K_B T}{b} t = \frac{K_B T}{3\pi\eta a} t$$

poiché per l'isotropia delle medie dovrà essere

$$\langle x^2(t) \rangle = \langle y^2(t) \rangle = \langle z^2(t) \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2(t) \rangle$$

avremo infine che

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \langle r^2(t) \rangle = \frac{K_B T}{\pi\eta a} t = 6Dt$$

dove abbiamo definito il coefficiente di diffusione D dato dalla cosiddetta relazione di Stokes-Einstein

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta a}$$

(di dimensioni lunghezza al quadrato diviso tempo).

In conclusione particelle leggere in sospensione diffondono invadendo lo spazio circostante con uno spostamento quadratico medio dalla posizione iniziale che cresce linearmente con il tempo con un coefficiente (di diffusione) proporzionale all'energia (agitazione) termica e inversamente proporzionale alle loro dimensioni e alla viscosità di taglio del mezzo.

Una buona misura di D consentirà dunque, noti η e a , una misura dell'agitazione termica e quindi di K_B e, in ultima analisi, del numero di Avogadro che sarà dato da

$$N_A = \frac{R}{K_B}$$

dove la costante dei gas R è ben nota dalla termodinamica.

Si noti che questa relazione con questa definizione "macroscopica" del coefficiente di diffusione ricavata per particelle in sospensione funziona straordinariamente bene anche per descrivere, sempre a tempi sufficientemente lunghi, la diffusione delle stesse molecole del fluido !!!!.

In particolare in *fase gassosa*, che è un caso particolarmente semplice trattabile nell'ambito della teoria cinetica, il moto di ogni molecola di raggio a può essere pensato come fatto da successione di tratti di moto libero (cammini liberi di lunghezza media λ detto libero cammino medio) interrotti dagli urti con le molecole circostanti. Si ottengono in questo caso i seguenti risultati:

- Per la VELOCITA' MEDIA valgono al solito i risultati statistica classica con

$$\begin{aligned}\langle v^2 \rangle &= \frac{3K_B T}{m} \\ \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{K_B T}{m}} \quad (\text{e' la media del modulo}) \\ v_{\max} &= \sqrt{\frac{2K_B T}{m}} = \text{velocita' piu' probabile}\end{aligned}$$

che dipendono dalla temperature e dalle masse atomiche

- Un RATE DI COLLISIONE (numero di urti per unita' di tempo) che risulta essere dato dal volume spazzato da ogni molecola per unita' di tempo per $\sqrt{2}$ volte la densita' di molecole

$$Z = [\pi (2a)^2 \langle v \rangle] \sqrt{2} \frac{N}{V} = \frac{4N (2a)^2}{V} \sqrt{\frac{\pi K_B T}{m}}$$

- LIBERO CAMMINO MEDIO

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{Z} = \frac{V}{\sqrt{2} N \pi (2a)^2}$$

che dipende solo dalla densita' e dalle dimensioni atomiche responsabili dell'esistenza di un volume escluso

- COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE (sempre in fase gassosa)

$$D = \frac{3\pi}{16} \lambda \langle v \rangle = \frac{3\pi}{16} \frac{\langle v \rangle^2}{Z} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{K_B T}{\pi m}} \frac{V}{N (2a)^2}$$

Questo risultato, confrontato quello generale

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta a}$$

fornisce per la viscosita di taglio di un gas

$$\eta = \frac{K_B T}{6\pi D a} = \frac{16}{3} \sqrt{\frac{K_B T m}{\pi}} \frac{N a}{V}$$

7.1.2 Le dimensioni dell'atomo di Thompson

Nel modello di Thompson per l'atomo di idrogeno esiste una relazione tra l'unica frequenza di oscillazione dell'elettrone al suo interno e le dimensioni atomiche. Questa puo' essere ricavata osservando che, per il teorema di Gauss, l'elettrone di carica $-e$ posto al centro della sfera di raggio r_0 uniformemente carica positivamente $+e$ (che rappresenta le dimensioni atomiche) e' in quiete; se viene spostato a una distanza $r < r_0$ dal centro, sempre per il teorema di Gauss, sentirà solo la carica all'interno della sfera di raggio r pari a $e \left(\frac{r}{r_0}\right)^3$ quindi sarà sottoposto a una forza centripeta pari a

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 \left(\frac{r}{r_0}\right)^3}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0^3} r = kr$$

Se l'elettrone resta confinato nella sfera obbedirà dunque all'equazione del moto

$$F = m\ddot{r} = kr$$

la cui soluzione e' un moto armonico con frequenza

$$\omega^2 = (2\pi\nu)^2 = \frac{k}{m} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr_0^3}$$

Se assumiamo che la frequenza di oscillazione sia nel campo del visibile-vicino UV ($\nu/c \simeq 40.000 \text{ cm}^{-1}$) come lo sono effettivamente le frequenze della radiazione emessa dall'atomo di idrogeno e ricordando che la costante di Coulomb nel sistema internazionale vale

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.9874 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2,$$

si trova

$$r_0 = \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m(2\pi\nu)^2} \right]^{\frac{1}{3}} = \left[\frac{9 \cdot 10^9 \times (1.6 \cdot 10^{-19})^2}{9.1 \cdot 10^{-31} \times 5.7 \cdot 10^{31}} \right]^{\frac{1}{3}} \sim 0.16 \text{ nm} = \quad (7.2)$$

Questo valore e' confrontabile con quello ricavabile dalla densità di atomi in un liquido assumendo che gli atomi siano delle sfere ad alto impacchettamento. Infatti, conoscendo il **numero di Avogadro** N_A , possiamo ricavare la densità numerica ρ (atomi per unità di volume), a partire dalla densità molare ρ_M (moli per unità di volume) o dalla più familiare densità di massa ρ_m essendo

$$\rho = N_A \rho_M = \left(\frac{N_A}{P.M.} \right) \rho_m$$

dove $P.M.$ e' il peso molecolare della sostanza.

Trattando gli atomi come un insieme di N sfere di raggio r_0 bastera' infatti conoscere la loro frazione di impacchettamento η , definita come il volume occupato da una sfera diviso il volume $V_0 = V/N$ a disposizione in media per ciascun atomo, per ricavare r_0 dalla formula

$$\eta = \frac{4\pi r_0^3}{3V_0} = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho = \frac{4}{3}\pi r_0^3 N_A \rho_M = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \left(\frac{N_A}{P.M.} \right) \rho_m$$

Il valore di η dipende dal tipo di impacchettamento. Si puo' verificare geometricamente che η vale $\pi/6 = 0.52$ per una disposizione a contatto su **reticolo cubico semplice**, 0.68 per un **cubico a corpo centrato** e 0.74 per una disposizione **cubica a facce centrate**. Per una distribuzione disordinata (random close packing) il valore massimo ottenibile - sperimentalmente si attesta intorno a 0.636. Si possono quindi ragionevolmente stimare le dimensioni atomiche invertendo il dato di densita' molare.

Ad esempio, come stima delle dimensioni di una molecola d'acqua ($P.M. = 18$, $\rho_m = 1g/cm^3$ in fase liquida e quindi con $\eta \simeq 0.6$) si ottiene

$$r_0 \simeq \left(\frac{3 \times 0.6}{4\pi N_A \rho_M} \right)^{1/3} \simeq 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

7.1.3 Altri raggi ancora !! Raggi α , β e γ

Agli albori della fisica dei **raggi-X** si riteneva che la produzione di raggi-X fosse connessa con la fluorescenza (delle pareti dei tubi di Crookes ad esempio) prodotta dai **raggi catodici**. Cosi' **Bequerel (1896)** provo' a vedere se sostanze altamente fluorescenti emettessero, di per se', anche raggi-X. Scopri' in effetti che una lastra di materiale fluorescente esposta al sole (per farla fluorescere) effettivamente era in grado di impressionare una pellicola fotografica racchiusa in una scatola di cartone; ma con sua grande sorpresa si accorse che la pellicola veniva ugualmente impressionata anche **senza esporre la lastra** al sole (ovvero anche in assenza di fluorescenza !!). Presto si capi' che la fluorescenza di per se' non c'entrava niente e che queste emissioni erano generate proporzionalmente alla presenza di **Uranio** nei materiali usati (**Pierre e Curie e Maria Skłodowska-Curie**). Queste nuove radiazioni erano **ionizzanti** come i raggi-X ma la loro produzione **non poteva essere interrotta**. Presto si scopri' che altri materiali (il polonio e il radio) erano anche 100 e 1000 volte piu' attivi dell'uranio.

Studiando i raggi di Bequerel, **Rutherford (1899)** stabili che questi avevano diverse componenti: la prima (che chiamo' raggi- α) era facilmente assorbita da un foglio di carta o pochi centimetri di aria, una seconda (che chiamo' raggi- β) era 100 volte piu' penetrante, poco dopo (1900) fu scoperta una terza componente (raggi- γ) ancora piu' penetrante.

- Per i raggi- β si trovo' sin dal 1900 che avevano $\frac{q}{m}$ molto simili ai raggi catodici ma velocita' molto maggiori (anche 95% di c) e fu accertato, piu in la' nel tempo, che fossero effettivamente **elettroni** relativistici prodotti (insieme ad un neutrino) dal decadimento di un neutrone in protone all'interno dei nuclei

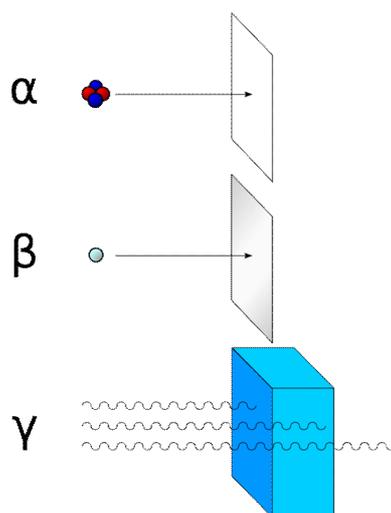


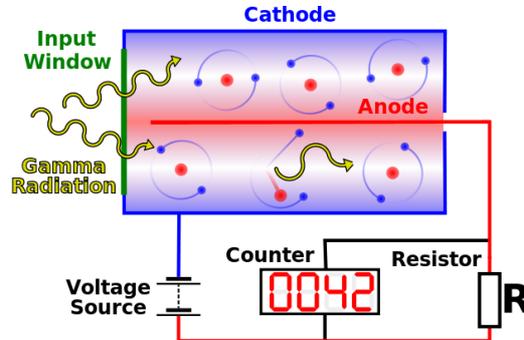
Figura 7.1: Le particelle α sono fermate da un sottile foglio di carta, per i raggi β serve una lastra di alluminio, per i raggi γ serve un discreto spessore di piombo.

- I raggi- α furono identificati con maggiori difficoltà perché essendo molto più pesanti degli elettroni non venivano apprezzabilmente deflessi dai campi esterni. Dopo varie incertezze nel 1908 Rutherford riuscì a determinarne $\frac{q}{m}$ e a stabilire che la carica era uguale al doppio di quella dello ione idrogeno mentre la massa era il quadruplo di quella dell'atomo di idrogeno, ovvero che erano **nuclei di elio doppiamente ionizzati** una sottounità nucleare particolarmente stabile la cui emissione riduce il contenuto di carica positiva dei nuclei pesanti rendendo il nucleo più stabile.
- I raggi- γ furono a lungo scambiati per elettroni ultraveloci finché nel 1914 Rutherford stesso dimostrò che erano, come i raggi-X, radiazione elettromagnetica, ma di lunghezza d'onda ancora minore, che potevano essere riflessi (in realtà diffratti ad ordini bassi in incidenza radente) da superfici cristalline.

7.1.4 Il contatore Geiger

Una lastra metallica (che funge da catodo) è posta in aria di fronte a una punta che funge da anodo; tra le due è applicata una differenza di potenziale più alta possibile senza che avvenga la scarica. Il passaggio di una particella ionizzante, α in particolare, ionizza l'aria nella gap, gli ioni accelerati dal forte campo producono una catena di ionizzazioni secondarie che si traducono in un impulso elettrico facilmente misurabile. L'impulso veniva rivelato inizialmente con elettrometri e, dopo l'invenzione degli amplificatori, trasformato in un segnale udibile (e trasmissibile per telefono!). Dopo la scarica il sistema di elettrodi

si ricarica velocemente ed e' pronto a rivelare un'altra particella.



7.1.5 La materia deve essere vuota!

Se la **carica positiva del nucleo fosse distribuita sulle** dimensioni r_0 dell'atomo, la forza massima di deflessione sentita dalle particelle alfa si avrebbe quando queste lambiscono la superficie dell'atomo e, per un atomo di oro ($Z = 79$), varrebbe

$$F_{\max} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e \cdot Ze}{r_0^2} = \frac{9 \cdot 10^9 \times (1.6 \cdot 10^{-19})^2 \times 158}{10^{-20}} \simeq 3.64 \cdot 10^{-6} \text{ N}$$

assumendo $v_\alpha = 1.6 \cdot 10^7$ m/s (la velocita' dell' α usate da Rutherford) e supponendo che questa forza duri per tutto l'attraversamento ovvero per

$$\Delta t = \frac{2r_0}{v_\alpha} \simeq 1.25 \cdot 10^{-17} \text{ s}$$

si puo' ottenere una stima **per eccesso** della differenza di velocita' che, in modulo, vale

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m_\alpha} = \frac{F \Delta t}{m_\alpha} \simeq 6.75 \cdot 10^3 \text{ m/s}$$

ovvero una variazione relativa per urto pari a

$$\frac{\Delta v}{v} \simeq 3 \cdot 10^{-4}$$

Anche assumendo che questa avvenga in direzione ortogonale al moto, provocherebbe una deflessione di un angolo pari a $\theta \simeq \frac{\Delta v}{v} \simeq 3 \cdot 10^{-4}$ rad. Si puo' tranquillamente concludere che l'effetto di deviazione sarebbe troppo piccolo, anche eventualmente dopo 400 urti (che peraltro non defletteranno mai tutti nella stessa direzione!), per giustificare la presenza di un consistente numero di alfa diffuse ad angoli grandi viste nell'esperimento di Rutherford.

L'unico modo per giustificare le deflessioni molto maggiori effettivamente osservate e' quello di assumere che la **carica positiva sia confinata in uno spazio molto piu' piccolo** delle dimensioni r_0 dell'atomo cosi' da aumentare sensibilmente la forza in gioco. Per aumentare la deflessione dovuta a una singola collisione diciamo di un fattore 1000, poiche $\frac{F\Delta t}{m_\alpha} \sim \frac{1}{r_0}$ bisogna pensare di portare le dimensioni del nucleo da 10^{-10} m a non piu' di 10^{-13} m.

Con queste dimensioni e solo 400 strati atomici, scattering multipli sono assai poco probabili e quindi, tanto per cominciare, i risultati possono essere **interpretati come eventi di scattering singolo**. Rutherford penso' quindi di poter prevedere la distribuzione di particelle alfa diffuse eseguendo un calcolo dettagliato (puramente cinematico) assumendo *scattering singolo da potenziale coulombiano* ovvero **da nucleo puntiforme**; le deviazioni da questa distribuzione gli avrebbero successivamente consentito di ricavare informazioni sulle dimensioni finite dei nuclei.

7.1.6 Parametro d'urto e angolo di deflessione

Per la conservazione dell'energia (siamo in un campo di forze conservativo) e trascurando il rinculo del nucleo diffusore, la velocita' iniziale v_0 delle particelle incidenti deve essere uguale in modulo a quella finale (a distanza infinita il potenziale e' nullo) per cui

$$p_f = p_0$$

Per la simmetria della geometria d'urto, il vettore differenza della quantita' di moto

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p}_f - \mathbf{p}_0$$

e' diretto lungo la bisettrice dell'angolo complementare all'angolo di scattering θ e il suo modulo vale

$$|\Delta \mathbf{p}| = 2mv_0 \sin \frac{\theta}{2}.$$

Descrivendo il moto in coordinate polari rispetto alla carica nucleare e proiettando la forza, supposta **repulsiva**, lungo la direzione di $\Delta \mathbf{p}$ (direzione della bisettrice dell'angolo di scattering individuata dall'angolo ψ formato con la normale alla direzione del fascio incidente), il modulo della differenza della quantita' di moto puo' essere scritto come

$$|\Delta \mathbf{p}| = \int F \cos \psi dt = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} zeZe \int \frac{\cos \psi}{r^2} dt$$

dove Ze e' la carica nucleare e ze quella della particella incidente (pari a $2e$ per particelle α). L'integrale puo' essere trasformato usando il valore del modulo del momento angolare (costante in un campo di forze centrale) dato da

$$L = mr^2 \frac{d\psi}{dt} = mv_0 b$$

per cui, eliminando r ,

$$\begin{aligned} |\Delta\mathbf{p}| &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{v_0b} \int \cos\psi \frac{d\psi}{dt} dt = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{v_0b} \int_{\phi_0}^{\phi_f} \cos\psi d\psi = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{v_0b} (\sin\phi_f - \sin\phi_0) \end{aligned}$$

Esprimendo gli estremi di integrazione (a distanza infinita) in termini di θ

$$\psi_0 = -\frac{\pi - \theta}{2} \quad \text{e} \quad \psi_f = \frac{\pi - \theta}{2}$$

e usando le formule per gli angoli somma e differenza otteniamo l'uguaglianza

$$|\Delta\mathbf{p}| = 2mv_0 \sin \frac{\theta}{2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{v_0b} 2 \cos \frac{\theta}{2}$$

che risolta rispetto a b fornisce

$$b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{m_\alpha v^2} \cot \frac{\theta}{2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{2E_k} \cot \frac{\theta}{2} = \frac{D}{2} \cot \frac{\theta}{2} \quad (7.3)$$

dove E_k e' l'energia cinetica iniziale delle particelle incidenti e

$$D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{zZe^2}{E_k}$$

determina la distanza di massimo avvicinamento per parametro d'urto nullo (urto frontale) calcolata dalla conservazione dell'energia al momento dell'inversione del moto.

N.B. Si noti che il risultato intermedio ottenuto per la sezione d'urto, ovvero

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|.$$

e' un risultato puramente **geometrico** e vale qualsisai sia il tipo di interazione purché esista una relazione tra b e θ indipendente da φ . Ad esempio per scattering da una sfera dura di raggio a si vede immediatamente che $b = a \sin(2\theta)$ che fornisce $n(\theta, \varphi) = \frac{a^2}{4\pi}$ indipendente da θ (un'approssimazione spesso usata per descrivere lo scattering di neutroni da nuclei)...Ma puo' essere usato anche per spiegare l'arcobaleno prodotto da una goccia di raggio a e indice di rifrazione n ! In questo caso l'ottica geometrica fornisce $\theta = \pi - 4 \arcsin\left(\frac{b}{na}\right) - 2 \arcsin\left(\frac{b}{a}\right)$ la cui derivata $\frac{d\theta}{db}$ si annulla per $\frac{b}{a} = \sqrt{\frac{4-n^2}{3}}$ fornendo una divergenza della sezione d'urto per un valore di θ che dipendera' solo da n . In particolare per una goccia d'acqua $n = 1.33$ si ottiene $\theta = \pi - 42^\circ$

7.1.7 La sezione d'urto totale di Rutherford

Ovviamente la sezione d'urto totale σ ottenuta integrando la sezione d'urto differenziale di Rutherford su **tutto** l'angolo solido diverge. Infatti

$$\sigma = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta = \frac{\pi D^2}{2} \int_0^1 x^{-3} dx \rightarrow \infty \quad (7.4)$$

Questa e' conseguenza del **raggio di azione infinito** della forza di Coulomb. Nella realta' mano a mano che i parametri d'urto diventano delle dimensioni dell'atomo, gli elettroni atomici schermano progressivamente il nucleo il che fa crollare a zero la sezione d'urto per particelle che incidono con parametro d'urto maggiore delle dimensioni atomiche. Per calcolare correttamente la sezione d'urto totale dovremmo quindi tagliare l'integrale in θ ad un certo valore θ_0 al di sotto del quale la sezione d'urto differenziale $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ e' praticamente nulla!! questo angolo viene fatto corrispondere, in genere, ad un parametro d'urto delle dimensioni della **prima orbita elettronica** oltre la quale inizia lo schermaggio del nucleo.

La formula che fornisce la sezione d'urto totale di scattering per angoli maggiori di un valore assegnato θ_0 , si ottiene quindi integrando

$$\sigma_{\theta>\theta_0} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_0}^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta = \pi \frac{D^2}{2} \int_{\theta_0}^\pi \frac{d \sin \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \left(\frac{\theta}{2}\right)} = \quad (7.5)$$

$$= \pi \frac{D^2}{4} \left(\frac{1}{\sin^2 \frac{\theta_0}{2}} - 1 \right) = \frac{\pi D^2}{4} \cot^2 \left(\frac{\theta_0}{2} \right) = \pi b_0^2 \quad (7.6)$$

e fornisce una chiara interpretazione di sezione d'urto totale: l'area utile per la diffusione da attribuire a ciascuna particella. Come si vede questa area ha un raggio pari proprio al parametro d'urto massimo significativo corrispondente al minimo angolo di scattering significativo θ_0 .

7.2 L'atomo quantico

7.2.1 Stima del tempo di vita dell'atomo di Rutherford

Ricordando la formula di **Larmor**, che fornisce la potenza emessa da una carica accelerata, un elettrone muovendosi lungo un'orbita circolare di raggio r emettera' una **potenza istantanea**

$$P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2 a^2(t)}{3c^3} = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \left(\frac{e^2}{m4\pi\epsilon_0 r^2} \right)^2 = \frac{2}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^3 \frac{1}{m^2 c^3 r^4}$$

dove abbiamo sostituito esplicitamente l'accelerazione ricavata dall'espressione della forza di Coulomb. Per la conservazione dell'energia, questa potenza emessa dovra' essere compensata da uguale perdita dell'energia meccanica dell'elettrone che, come abbiamo visto,

puo' essere scritta in termini di r essendo

$$E = \frac{1}{2}V = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Dovra' quindi essere

$$P = -\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r^2} \frac{dr}{dt}$$

Uguagliando le due espressioni, si ottiene l'equazione differenziale

$$4 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{m^2 c^3} = -3r^2 \frac{dr}{dt} = -\frac{dr^3}{dt}$$

che, integrata per separazione delle variabili tra l'istante $t = 0$ in cui $r(0) = r_0 \simeq 10^{-10}m$ e l'istante T in cui $r(T) = 0$, fornisce

$$4 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{m^2 c^3} T = r_0^3$$

ovvero

$$T = \frac{m^2 c^3 r_0^3}{4e^4} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^{-2} \simeq 0.4 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

7.2.2 Altre applicazioni del principio di corrispondenza

Il principio di corrispondenza vuole che che **un sistema quantistico di dimensioni macroscopiche si debba comportare classicamente**. In particolare cio' vuol dire che, se esistono due livelli adiacenti del sistema quantistico macroscopico (il che nell'atomo implica n molto grande), alla frequenze della radiazione emessa durante la **transizione**, ovvero $\nu = \frac{1}{h} (E_{n+1} - E_n)$, deve corrispondere un **moto classico di pari frequenza** $\nu_{Cl} = \frac{1}{T_{Cl}} = \nu$. In altre parole le differenze di energia di un sistema quantistico, nel limite classico raggiunto in genere per valori elevati del numero quantico n , devono essere date dalla costante h divisa il periodo del moto classico

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta E = \lim_{n \rightarrow \infty} (E_{n+1} - E_n) = h\nu_{Cl} = \frac{h}{T_{Cl}} \quad (7.7)$$

Il principio di corrispondenza e' stato lo strumento fondamentale degli albori della fisica quantistica e puo' essere applicato per derivare euristicamente le regole di quantizzazione, valide con esattezza solo per grandi numeri quantici, di diversi sistemi fisici.

Negli esempi che seguono assumeremo in generale che, per grandi valori di n i livelli energetici abbiano l'espressione

$$E_n = E_0 n^\alpha$$

con α ed E_0 costanti da determinare.

Seguendo il principio di corrispondenza, una volta individuato il periodo del moto classico, lo esprimeremo in funzione dell'energia E ottenendo così espressioni del tipo

$$\nu_{Cl} = \frac{1}{T_{Cl}} = AE^\beta$$

e, per soddisfare il principio di corrispondenza, imporrò la condizione

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (E_{n+1} - E_n) = hAE_n^\beta.$$

Nel limite di grandi n potremo poi approssimare

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (E_{n+1} - E_n) = E_0 n^\alpha \left[\left(1 + \frac{1}{n} \right)^\alpha - 1 \right] \simeq E_0 \alpha n^{\alpha-1}$$

per cui la condizione si riduce a

$$E_0 \alpha n^{\alpha-1} = hAE_0^\beta n^{\alpha\beta}$$

Essendo n grande ma arbitrario, questa sarà verificata solo se

$$\alpha - 1 = \alpha\beta \quad \text{ossia} \quad \alpha = \frac{1}{1 - \beta}$$

e se

$$\alpha E_0 = hAE_0^\beta \quad \text{ossia} \quad E_0 = [(1 - \beta) hA]^{\frac{1}{1-\beta}}$$

Otteniamo così un'espressione esplicita per i livelli energetici in funzione di A e di β ovvero

$$E_n = E_0 n^\alpha = [(1 - \beta) hAn]^{\frac{1}{1-\beta}}$$

Vediamo ora come funziona questa quantizzazione dei livelli su alcuni sistemi fisici.

Oscillatore armonico

In questo caso, classicamente, esiste una sola frequenza caratteristica, che non dipende dall'energia del sistema, data da

$$\nu_{Cl} = \frac{1}{T_{Cl}} = \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (7.8)$$

Quindi avremo

$$\beta = 0 \quad \text{e} \quad A = \nu_0$$

per cui

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{1-\beta} = 1 \\ E_0 = hA = h\nu_0 \end{cases}$$

che forniscono

$$E_n = nh\nu_0 \quad (7.9)$$

Abbiamo già incontrato la **formula esatta** per questa quantizzazione che è

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad (7.10)$$

e che ovviamente coincide con quella derivata dal principio di corrispondenza per $n \gg 1/2$

Rotatore rigido

Un rotatore rigido formato da masse puntiformi allineate (modello di molecola lineare rigida) di momento di inerzia I e che ruota con velocità angolare ω intorno a un asse principale, possiede un momento angolare che in modulo vale

$$L = I\omega$$

L'energia cinetica classicamente è data da

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I} \quad (7.11)$$

e il periodo classico è determinato dalla frequenza rotazionale che cresce con la radice dell'energia essendo

$$\frac{1}{T_{Cl}} = \nu_{Cl} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{I}} E^{\frac{1}{2}}. \quad (7.12)$$

Quindi in questo caso avremo

$$\beta = \frac{1}{2} \quad \text{e} \quad A = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{I}}$$

per cui

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{1-\beta} = 2 \\ E_0 = \left(\frac{hA}{\alpha}\right)^\alpha = \frac{h^2 A^2}{4} = \frac{\hbar^2}{2I} \end{cases}$$

che forniscono

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2I} n^2 = Bn^2 \quad (7.13)$$

dove la costante $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ è detta **costante rotazionale**.

La **formula esatta** per questa quantizzazione, che deriva dalla quantizzazione del modulo quadro del momento angolare, fornisce

$$E_n = n(n+1)B \quad (7.14)$$

e ovviamente coincide con quella derivata dal principio di corrispondenza per $n \gg 1$; in ogni caso la spaziatura dei livelli rotazionali non sarà costante e aumenterà al crescere di n .

Per avere un'idea numerica dei salti di energia rotazionale calcoliamo la costante rotazionale B per la rotazione **perpendicolare** all'asse della molecola di azoto N_2 . La massa di ogni atomo vale $M = (P.M.) \cdot m_p = 14 \cdot m_p$ e la distanza interatomica è $R = 0.1112$ nm, si ottiene quindi, assumendo gli atomi puntiformi, $I_{perp.} = 2M \left(\frac{R}{2}\right)^2$ e

$$\frac{B_{perp.}}{hc} = \frac{h}{Mc} \frac{1}{(2\pi R)^2} = 1.9895 \text{ cm}^{-1}$$

Si capisce facilmente che la rotazione **assiale** di una molecola lineare reale (atomi non puntiformi) avrà invece spaziature molto maggiori delle rotazioni perpendicolari essendo il momento di inerzia assiale uguale a due volte quello di una sfera di raggio r pari al raggio nucleare e cioè $I_{ass} = 2\frac{2}{5}Mr^2$ per cui

$$\frac{B_{assiale}}{B_{perp.}} \propto \frac{I_{perp.}}{I_{ass}} \propto \left(\frac{R}{r}\right)^2 \simeq 10^8 \quad (7.15)$$

È per questo motivo che il grado assiale non potrà contribuire mai al calore specifico di una molecola!

Si noti che anche per questo sistema si ottiene, come per l'elettrone dell'atomo di idrogeno, per il modulo del momento angolare

$$L = \sqrt{2IE} = \hbar n$$

al solito valida solo per grandi n .

Anche in questo caso la formula **quantisticamente corretta** è leggermente diversa essendo

$$L^2 = n(n+1)\hbar$$

Elettrone su orbita circolare

Di fatto questo conto è identico a quello fatto per trovare la costante K .

Volendo tuttavia procedere come nei casi precedenti, usiamo le formule per il moto circolare e troviamo per la frequenza di rotazione

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{v}{r} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr^3}} \quad (7.16)$$

$$= \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{2}{m}} |E|^{\frac{3}{2}} \quad (7.17)$$

$$\nu_{Cl} = \frac{1}{2\pi} \frac{v}{r} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr^3}} = \frac{4\epsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{2}{m}} |E|^{\frac{3}{2}}. \quad (7.18)$$

Quindi avremo

$$\beta = \frac{3}{2} \quad \text{e} \quad A = -i \frac{8\epsilon_0}{e^2} \frac{1}{\sqrt{2m}}$$

per cui

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{1-\beta} = -2 \\ |E_0| = \left(\frac{\hbar A}{\alpha}\right)^\alpha = \frac{4}{\hbar^2 A^2} = \frac{me^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2} \end{cases}$$

che forniscono, essendo uno stato legato e quindi $E < 0$,

$$E_n = -\frac{me^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (7.19)$$

come previsto dal modello di Bohr.

Buca di potenziale

Possiamo farci un'idea anche di come avviene la quantizzazione del **moto traslazionale libero** applicando il principio di corrispondenza al moto unidimensionale di una particella con $V(x) = 0$ confinata un segmento di lunghezza d (buca di potenziale a pareti infinite).

L'energia sarà solo cinetica data da

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

e il moto classico sarà periodico (la particella rimbalza sulle pareti) con periodo

$$T_{Cl} = 2\frac{d}{v}$$

e con frequenza

$$\nu_{Cl} = \frac{v}{2d} = \sqrt{\frac{1}{2md^2}} E^{\frac{1}{2}}$$

Quindi in questo caso avremo

$$\beta = \frac{1}{2} \quad \text{e} \quad A = \frac{1}{d} \frac{1}{\sqrt{2m}}$$

per cui

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{1}{1-\beta} = 2 \\ E_0 = \left(\frac{hA}{\alpha}\right)^\alpha = \frac{h^2 A^2}{4} = \frac{h^2}{8md^2} \end{array} \right.$$

che forniscono

$$E_n = \frac{h^2}{8md^2} n^2 \quad (7.20)$$

ovvero livelli crescenti con n^2 .

Si noti che in unita' cm^{-1} avremo

$$\frac{E_0}{hc} = \frac{h}{8d^2 mc} = \frac{\lambda_C}{8} \left(\frac{1}{d^2} \right)$$

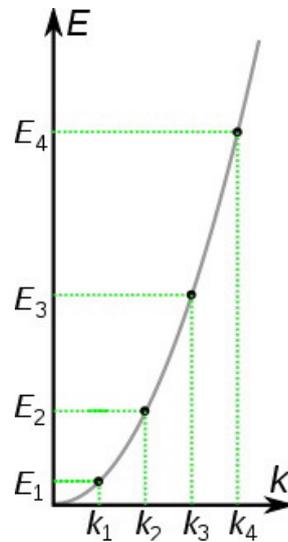
dove λ_C e' la lunghezza d'onda di Compton della particella in questione. Ad esempio, per un **elettrone** confinato in una buca larga $d = 1 \text{ nm}$ fornisce

$$\frac{E_0}{hc} = 3025 \text{ cm}^{-1} \quad (7.21)$$

Non appena le dimensioni della buca diventano macroscopiche, diciamo 1 cm, la spaziatura dei livelli diventa 10^{14} volte piu' piccola, Per un **atomo** si guadagna un fattore dell'ordine di qualche migliaio su λ_C ma la spaziatura resta praticamente immisurabilmente piccola!!!

Ovviamente risultera' quantizzata anche la quantita' di moto p che sara' data da

$$p = \sqrt{2mE} = \frac{h}{2d} n$$



Livelli quantizzati di una particella confinata al variare di $k = p/\hbar$. La curva continua e' l'energia cinetica classica

Questo risultato e' un **risultato esatto** anche in meccanica quantistica, a patto che venga escluso il valore $n = 0$.

Moto periodico in una dimensione

Nei moti unidimensionali in generale, se il potenziale $V(x)$ e' un potenziale confinante (almeno in una regione di spazio definita) e se l'energia non e' troppo alta, il moto classico si svolgera' nella regione di confinamento e sara' periodico. Una sorta di buca di potenziale generalizzata.

Il periodo potra' essere calcolato ricordando che

$$E_{tot} = \frac{1}{2}mv^2 + V(x)$$

per cui

$$v = \frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m} [E_{tot} - V(x)]}.$$

Integralo l'intervallo di tempo elementare otteniamo

$$T = 2 \int_{t_1}^{t_2} dt = 2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m} [E_{tot} - V(x)]}}$$

dove x_1 e x_2 sono gli estremi del moto periodico nei quali l'energia cinetica e' nulla e

$$V(x_1) = V(x_2) = E_{tot} = \varepsilon.$$

Se poi il potenziale obbedisce a una semplice legge di potenza ed e' **simmetrico**, ovvero se assumiamo

$$V(x) = b|x|^\gamma \quad \text{con } \gamma \neq 0$$

potremo limitarci ad integrare nella regione delle x positive fino all'estremo superiore dato da

$$bx_2^\gamma = \varepsilon \quad \text{ossia} \quad x_2 = \left(\frac{\varepsilon}{b}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

Si noti che che per qualsiasi valore di γ , positivo o negativo, ε e b hanno sempre lo stesso segno, per cui potremo scrivere

$$T = \sqrt{8m} \int_0^{\left(\frac{\varepsilon}{b}\right)^{\frac{1}{\gamma}}} \frac{dx}{\sqrt{\varepsilon - bx^\gamma}} = \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \sqrt{8m} \int_0^{\left(\frac{\varepsilon}{b}\right)^{\frac{1}{\gamma}}} \frac{dx}{\sqrt{1 - \frac{b}{\varepsilon}x^\gamma}}$$

Per $\gamma > 0$ inoltre possiamo porre

$$y = \frac{b}{\varepsilon}x^\gamma$$

di modo che sfruttando

$$x = \left(\frac{\varepsilon}{b}y\right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad \text{e} \quad dx = \left(\frac{\varepsilon}{b}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \frac{1}{\gamma} y^{\frac{1}{\gamma}-1} dy$$

e, sostituendo e cambiando estremi di integrazione, riusciamo a portare la dipendenza da ε a fattore ottenendo per il periodo

$$T = \varepsilon^{\frac{1}{\gamma}-\frac{1}{2}} \left(\frac{\sqrt{8m}}{\gamma b^{\frac{1}{\gamma}}}\right) \int_0^1 \frac{y^{\frac{1}{\gamma}-1} dy}{\sqrt{1-y}}$$

e per la per la frequenza classica

$$v_{cl} = A\varepsilon^\beta$$

dove

$$\beta = \frac{1}{2} - \frac{1}{\gamma} \quad \text{e} \quad A = \frac{\gamma b^{\frac{1}{\gamma}}}{2\sqrt{2m}} \left(\int_0^1 \frac{y^{\frac{1}{\gamma}-1}}{\sqrt{1-y}} dy\right)^{-1}$$

Avro' quindi regole di quantizzazione determinate da

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{1-\beta} = \frac{2\gamma}{\gamma+2} \\ E_0 = \left(\frac{\hbar A}{\alpha}\right)^\alpha \end{cases}$$

Se invece $\gamma < 0$ scriveremo

$$T = \sqrt{\frac{8m}{b}} \int_0^{\left(\frac{\varepsilon}{b}\right)^{\frac{1}{\gamma}}} \frac{(-x)^{-\frac{\gamma}{2}} dx}{\sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{b}x^{-\gamma}}}$$

di modo che ponendo

$$y = \frac{\varepsilon}{b} x^{-\gamma}$$

con

$$x = \left(\frac{b}{\varepsilon} y \right)^{-\frac{1}{\gamma}} \quad \text{e} \quad dx = - \left(\frac{\varepsilon}{b} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \frac{1}{\gamma} y^{-\frac{1}{\gamma}-1} dy$$

si abbia, per il periodo

$$T = \varepsilon^{\frac{1}{\gamma}-\frac{1}{2}} (-1)^{1-\frac{\gamma}{2}} \frac{1}{\gamma} \left(\frac{1}{b} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \sqrt{8m} \int_0^1 \frac{y^{-\frac{1}{\gamma}-\frac{1}{2}} dy}{\sqrt{1-y}}$$

Anche in questo caso la frequenza classica sarà scritta come

$$v_{Cl} = A\varepsilon^\beta \quad \text{con} \quad \beta = \frac{1}{2} - \frac{1}{\gamma}$$

mentre

$$A = -i^\gamma \frac{\gamma b^{\frac{1}{\gamma}}}{2\sqrt{2m}} \left(\int_0^1 \frac{y^{-\frac{1}{\gamma}-\frac{1}{2}} dy}{\sqrt{1-y}} \right)^{-1}$$

N.B. Per $\gamma = -2$ avro' $\beta = 1$ (periodo proporzionale all'energia) e $\alpha \rightarrow \infty$ e non ci sono livelli di energia finita possibili (e probabilmente anche per $\gamma < -2$). Al contrario, per $\gamma > 2$ avro' $\beta < 1$ e $1 < \alpha < 2$, ovvero livelli che si diradano progressivamente. Al limite per $\gamma \rightarrow \infty$ si arriva a $\alpha = 2$ ovvero alla buca a pareti verticali.

γ	$\beta = \frac{\gamma-2}{2\gamma}$	$\alpha = \frac{1}{1-\beta} = \frac{2\gamma}{\gamma+2}$	
-2	1	$-\infty$	non quantizzabile
-1	$\frac{3}{2}$	-2	Coulomb 1D
0	$\pm\infty$	0	non periodico
1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	buca triangolare
2	0	1	oscillatore armonico
∞	$\frac{1}{2}$	2	buca verticale

Segue l'applicazione ad alcuni casi espliciti.

Oscillatore armonico In questo caso

$$V(x) = \frac{k}{2} x^2$$

ovvero $\gamma = 2$; si riottiene ovviamente quanto già sappiamo, ossia

$$\begin{cases} \alpha = \frac{2\gamma}{\gamma+2} = 1 \\ E_0 = \left(\frac{\hbar A}{\alpha} \right)^\alpha = \hbar A \end{cases}$$

e

$$A = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \left(\int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{y(1-y)}} \right)^{-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \left(2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} dt \right)^{-1} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = v_0$$

(L'integrale si fa per sostituzione ponendo $y = \sin^2 t$)**Buca triangolare simmetrica** Se assumo

$$V(x) = b|x|$$

essendo $\gamma = 1$, ottengo

$$\beta = -\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

per cui la quantizzazione avverrà con

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{1-\beta} = \frac{2}{3} \\ E_0 = \left(\frac{3hA}{2}\right)^{\frac{2}{3}} \end{cases}$$

con

$$A = \frac{b}{2\sqrt{2m}} \left(\int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{1-y}} \right)^{-1} = \frac{b}{4\sqrt{2m}}$$

e l'energia avrà la forma

$$E_n = \left(\frac{3hb}{8\sqrt{2m}} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}$$

dove i livelli energetici crescono ma meno che linearmente

Possiamo immediatamente calcolare anche il **caso non simmetrico** in cui

$$\begin{cases} V(x) = bx & \text{per } x > 0 \\ V(x) = \infty & \text{per } x < 0 \end{cases}$$

infatti basterà dimezzare il periodo ottenendo in questo caso

$$E_n = \left(\frac{3hb}{4\sqrt{2m}} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}$$

Campo coulombiano 1D Assumo un campo Coulombiano in una sola dimensione, **simmetrico**, per il quale

$$V(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|x|} = b|x|^{-1}, \quad b < 0$$

In questo caso sarà $\gamma = -1$ per cui

$$\beta = -\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

per cui la quantizzazione avverrà con

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{1-\beta} = -2 \\ E_0 = \left(\frac{\hbar A}{\alpha}\right)^\alpha = \frac{4}{\hbar^2 A^2} \end{cases}$$

dove

$$A = -i \frac{1}{b\sqrt{2m}} \left(\int_0^1 \frac{y^{\frac{1}{2}} dy}{\sqrt{1-y}} \right)^{-1} = -i \frac{1}{b\sqrt{2m}} \left(\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2 \sin^2 t dt \right)^{-1} = \frac{-i}{\pi b \sqrt{2m}} = i \frac{4\epsilon_0}{e^2 \sqrt{2m}}$$

(integrando con la sostituzione $y = \sin^2 t$) che fornisce

$$E_0 = -\frac{4me^4}{8h^2\epsilon_0^2}$$

per cui i livelli dovranno andare come

$$E_n = -\frac{me^4}{2h^2\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (7.22)$$

Si noti il fattore 4 di differenza con l'elettrone orbitante in 3D per il quale abbiamo visto che

$$E_n = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

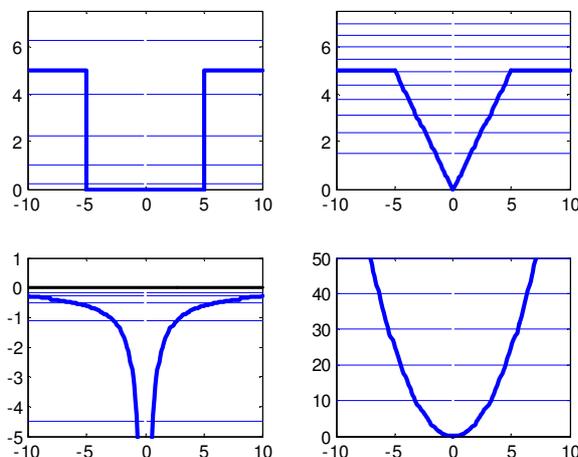
Questa differenza trae origine dal periodo che a parità di energia totale vale il doppio per il sistema unidimensionale (il moto è molto diverso!!), il valore di A è quindi dimezzato.

Possiamo immediatamente calcolare anche il **caso non simmetrico** in cui

$$\begin{cases} V(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{x} & \text{per } x > 0 \\ V(x) = \infty & \text{per } x < 0 \end{cases}$$

infatti basterà dimezzare il periodo per ottenere

$$E_n = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (7.23)$$



7.2.3 La massa ridotta

Sia dato un sistema isolato composto da due soli punti materiali di massa m_1 ed m_2 , interagenti tra loro tramite forze che obbediranno il principio di azione e reazione e che dipenderanno dalla distanza relativa $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$

Le equazioni del moto saranno:

$$\begin{cases} m_1 \mathbf{a}_1 = \mathbf{F}_{12} \\ m_2 \mathbf{a}_2 = \mathbf{F}_{21} = -\mathbf{F}_{12} \end{cases}$$

Le due equazioni sono ovviamente equazioni differenziali accoppiate per le variabili \mathbf{r}_1 ed \mathbf{r}_2 .

Per risolverle sommiamo membro a membro ottenendo una prima equazione

$$m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 = 0$$

che, ricordando la definizione di centro di massa, coincide la prima equazione cardinale per un sistema isolato

$$(m_1 + m_2) \mathbf{a}_{CM} = (m_1 + m_2) \frac{d^2 \mathbf{r}_{CM}}{dt^2} = 0$$

che ci fornisce il moto del centro di massa \mathbf{r}_{CM} .

Una seconda equazione, piu' interessante, la si puo' ottenere sottraendo le due equazioni dopo averle divise rispettivamente per m_1 ed m_2 ovvero

$$\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 = \mathbf{F}_{12} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = \mathbf{F}_{12} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

Questa equazione, intrucendo la massa ridotta μ definita come

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

diventa un'equazione che descrive il moto relativo dei due punti come il moto di una particella di massa μ sottoposto a una forza centrale infatti avremo

$$\mu \frac{d^2 \mathbf{r}_{12}}{dt^2} = \mathbf{F}_{12}.$$

Una volta risolto il moto rispetto alla variabile relativa \mathbf{r}_{12} si puo' facilmente ottenere il moto dei due corpi separatamente risolvendo rispetto a \mathbf{r}_1 ed \mathbf{r}_2 le equazioni

$$\begin{cases} (m_1 + m_2) \mathbf{r}_{CM} = m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \end{cases}$$

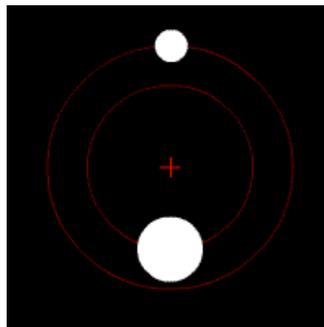
e ottenendo

$$\begin{cases} \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{CM} - \frac{m_1}{m_2 + m_1} \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_{CM} - \frac{\mu}{m_2} \mathbf{r}_{12} \\ \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{CM} + \frac{m_2}{m_2 + m_1} \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_{CM} + \frac{\mu}{m_1} \mathbf{r}_{12} \end{cases}$$

Rispetto al centro di massa sara' semplicemente

$$\begin{cases} \mathbf{r}_2 = -\frac{\mu}{m_2} \mathbf{r}_{12} \\ \mathbf{r}_1 = \frac{\mu}{m_1} \mathbf{r}_{12} \end{cases}$$

Un'orbita circolare della massa ridotta intorno ad un punto fisso corrisponde quindi, per i due corpi singolarmente, ad orbite circolari intorno al centro di massa di raggio inversamente proporzionale alla massa.



Traiettorie di due masse intorno al centro di massa (croce rossa). assumendo un'orbita circolare per la massa ridotta μ . Si noti la posizione delle due masse opposta rispetto al centro di massa e la distanza inversamente proporzionale alla massa

7.2.4 Cinematica delle orbite ellittiche

Per applicare le regole di quantizzazione ad un **elettrone orbitante** senza imporre restrizioni sulla forma dell'orbita bisogna richiamare alcuni risultati di meccanica classica per il problema a due corpi con potenziale centrale attrattivo.

Come e' noto:

- le orbite chiuse sono delle ellissi di semiassi $a > b$, la loro **eccentricita'** e' definita da

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2}} = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} < 1$$

e puo' essere usata per esprimere la distanza dei fuochi dal centro geometrico dell'ellisse che e' data da εa .

- ricordando che per ogni punto dell'ellisse la somma delle distanze dai fuochi e' costante e pari a $2a$ e che quindi la distanza di ogni fuoco dal centro geometrico e' data da

$$f = \sqrt{a^2 - b^2} = \varepsilon a \quad (7.24)$$

si puo' ottenere l'equazione dell'ellisse in coordinate polari (r, ϕ) riferite a uno dei fuochi e assumendo che la direzione $\phi = 0$ punti fuori dal centro dell'ellisse

$$r(\phi) = \frac{a(1 - \varepsilon^2)}{1 + \varepsilon \cos \phi}$$

- il momento angolare e' **costante** lungo l'orbita; in termini delle coordinate polari (r, ϕ) il suo modulo sara' dato da

$$L = \mu \mathbf{r} \times \mathbf{v} = \mu r \left(r \dot{\phi} \right)$$

dove μ e' la massa ridotta del sistema.

- anche l'energia totale e' **costante** e puo' essere espressa in termini del semiasse maggiore; in particolare per un idrogenoide generico l'energia totale e' data da

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2a} = -W$$

Indicando con $W = -E$ l'energia di legame, ossia l'energia necessaria per portare l'elettrone fermo a distanza infinita avremo

$$a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2W}$$

- l'espressione dell'energia cinetica in coordinate polari si ottiene esprimendo la velocità nelle sue componenti radiali e trasverse ed è data da

$$E_k = \frac{1}{2}\mu \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right] = \frac{1}{2}\mu (\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2)$$

Questa varia lungo l'orbita. Calcolata al perielio, quando la velocità radiale \dot{r} è nulla ed $r = a(1 - \varepsilon)$, fornisce

$$(E_k)_{\text{Perielio}} = \frac{1}{2}\mu r^2 \dot{\phi}^2 = \frac{L^2}{2\mu r^2} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{\mu a^2 (1 - \varepsilon)^2}$$

ne consegue che l'energia totale (che è invece costante) può anche essere scritta (al perielio) come

$$E = (E_k + V)_{\text{Perielio}} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{\mu a^2 (1 - \varepsilon)^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{a(1 - \varepsilon)}$$

Confrontando con l'espressione precedentemente trovata si può ricavare infine la seguente relazione tra il semiasse maggiore, l'eccentricità e il momento angolare

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0}{\mu Ze^2} \frac{L^2}{(1 - \varepsilon^2)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2W}$$

- L'energia cinetica **media in un periodo** vale invece

$$\langle E_k \rangle = -E = W$$

- Si ricorda che, per orbite circolari anche l'energia cinetica è costante e valgono le relazioni,

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r} = \frac{1}{2}V = -W \quad \text{e} \quad E_k = -\frac{1}{2}V = -E = W$$

7.2.5 L'azione radiale

L'integrale di quantizzazione dell'azione radiale è un po' più complicato da calcolare; si comincia osservando che

$$\oint p_r dr = \oint \mu \dot{r} dr = \oint \mu \frac{dr}{d\phi} \dot{\phi} \frac{dr}{d\phi} d\phi = L \oint \frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\phi} \right)^2 d\phi$$

L'integrale ciclico si può calcolare (con passaggi non proprio banali) conoscendo l'equazione dell'ellisse in coordinate polari

$$r(\phi) = \frac{a(1 - \varepsilon^2)}{1 + \varepsilon \cos \phi}$$

Il risultato e'

$$\oint \frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\phi} \right)^2 d\phi = 2\pi \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right) = 2\pi \left(\frac{a}{b} - 1 \right)$$

per cui, sfruttando la quantizzazione di p_ϕ , potremo porre

$$\oint p_r dr = L \oint \frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\phi} \right)^2 d\phi = kh \left(\frac{a}{b} - 1 \right) = n_r h$$

da cui ricavare

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = \frac{n_r + k}{k}$$

7.2.6 Altre quantizzazioni alla Wilson-Sommerfeld

L'oscillatore armonico

Con la formulazione di Sommerfeld-Wilson della quantizzazione dei moti periodici si puo' ottenere, tra l'altro, la quantizzazione dell'oscillatore armonico descritto da

$$\begin{cases} q(t) = x_0 \cos \omega t \\ p(t) = m \frac{dq}{dt} = -m\omega x_0 \sin \omega t \end{cases} \quad (7.25)$$

per cui la condizione di quantizzazione diventa

$$\oint pdq = \oint m \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 dt = m\omega^2 x_0^2 \int_0^T \sin^2 \omega t dt = m\omega^2 x_0^2 \frac{1}{\omega} \int_0^{2\pi} \sin^2 x dx = m\omega^2 x_0^2 \frac{2\pi}{\omega} \frac{1}{2} = nh$$

che, visto che

$$E = \frac{p^2(t)}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q(t)^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 x_0^2 = \text{costante} \quad (7.26)$$

diventa

$$E = n \frac{h}{2\pi} \omega = nh\nu \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.27)$$

L'atomo di Bohr

Per orbite **circolari**, dalla condizione di equilibrio si ha

$$p = mv = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{me^2}{r}} = \text{cost}$$

ne segue

$$\oint pdq = p \oint dq = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{me^2}{r}} 2\pi r = nh$$

da cui

$$r = (4\pi\epsilon_0) \frac{\hbar^2}{me^2} n^2$$

e di conseguenza tutte le altre quantizzazioni di Bohr.

Particella in una buca

In una sola dimensione, in una buca larga d a pareti infinite, il moto e' periodico con periodo

$$T = 2\frac{d}{v} = \frac{2md}{p}$$

e modulo di p costante per cui

$$\oint pdq = 2p \int_0^d dq = p2d = nh$$

ossia

$$p = n \frac{h}{2d}$$

$$E = \frac{p^2}{2m} = \left(\frac{h^2}{8md^2} \right) n^2 = Cn^2$$

come abbiamo gia' visto usando il principio di corrispondenza.

7.2.7 Il rinculo atomico

Un fotone (sia esso visibile, X o γ) **emesso** da un atomo porta con se, oltre a un'energia paria ad $h\nu_{em}$ e ad un momento angolare intrinseco pari in modulo ad \hbar , una quantita' di moto pari a $h\nu_{em}/c$. Se l'atomo di massa a riposo M_0 che lo emette e' **libero e inizialmente fermo**, per la conservazione della quantita' di moto, si dovra' allontanare in direzione opposta al fotone con una quantita' di moto P data in modulo da

$$P = \frac{h\nu_{em}}{c}$$

acquistando quindi un'energia cinetica pari a

$$E_k = \sqrt{M_0^2 c^4 + (cP)^2} - M_0 c^2 = \sqrt{M_0^2 c^4 + (h\nu_{em})^2} - M_0 c^2$$

Se l'energia del fotone emesso e' molto minore dell'energia a riposo dell'atomo $h\nu_{em} \ll M_0 c^2$ potremo usare l'approssimazione classica che fornisce

$$E_k \simeq \frac{P^2}{2M_0} = \frac{(h\nu_{em})^2}{2M_0 c^2} = h\nu_{em} \left(\frac{h\nu_{em}}{2M_0 c^2} \right) < h\nu_{em}$$

Per la **conservazione dell'energia**, detta ΔE^{el} la differenza di energia dei livelli elettronici coinvolti nella transizione, l'energia del fotone emesso sara' quindi data da

$$h\nu_{em} = \Delta E^{el} - E_k \quad (7.28)$$

e sara' minore di quella che emetterebbe se l'atomo non fosse libero di muoversi (emissione senza rinculo o *recoilless emission*).

Analogamente, quando un fotone viene **assorbito**, questo cederà all'atomo eccitato una quantita' di moto pari a

$$P = \frac{h\nu_{ass}}{c}$$

e l'atomo si allontanera' con una energia cinetica

$$E'_k = \sqrt{M_0^2 c^4 + (h\nu_{ass})^2} - M_0 c^2 \simeq \frac{(h\nu_{ass})^2}{2M_0 c^2}$$

Per la conservazione dell'energia, **a parita' di transizione interna dell'atomo**, l'energia del fotone assorbito sara' data da

$$h\nu_{ass} = \Delta E^{el} + E'_k \quad (7.29)$$

che sara' questa volta maggiore di quella del fotone che l'atomo assorbirebbe se non fosse libero di muoversi.

Ne consegue che, **a parita' di transizione interna dell'atomo**, i due fotoni, emesso e assorbito, non potranno avere la stessa frequenza essendo

$$h\nu_{ass} - h\nu_{em} = E_k + E'_k > 0 \quad (7.30)$$

L'espressione esplicita di questa differenza in funzione di M_0 e di ΔE^{el} e' piuttosto complicata, tuttavia nell'ipotesi (spesso verificata) che $h\nu_{em} \ll M_0 c^2$ sara' sicuramente

$$h\nu_{ass} - h\nu_{em} \ll h\nu_{ass} \quad \text{o indifferentemente} \quad \ll h\nu_{em}$$

per cui potremo porre

$$h\nu_{ass} - h\nu_{em} = \frac{(h\nu_{ass})^2}{2M_0 c^2} + \frac{(h\nu_{em})^2}{2M_0 c^2} \simeq h\nu \frac{h\nu}{M_0 c^2}$$

da cui

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{h\nu_{ass} - h\nu_{em}}{h\nu} \simeq \frac{h\nu}{M_0 c^2}$$

Questa differenza e' assolutamente trascurabile per le transizioni ottiche (quelle che coinvolgono gli elettroni piu' esterni e che avvengono nel visibile-ultravioletto); infatti se $h\nu \sim 10$ eV e per contro $M_0 c^2 > 938$ MeV (valore per l'atomo di idrogeno) otteniamo $\frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 10^{-8}$.

Analoghe considerazioni valgono per la diffusione anelastica di elettroni che eccitano transizioni elettroniche come ad esempio nell'esperimento di Frank e Hertz, per via del rapporto di massa tra elettrone e atomo anche in quel caso l'energia ceduta all'atomo per conservare la quantità di moto è trascurabile rispetto a quella ceduta ai gradi interni elettronici. Diventa tuttavia tangibile per emissioni di γ e di X duri tanto da impedire esperimenti di assorbimento risonante da atomi liberi.

Si noti che quanto detto non vale per gli **atomi legati**, come quelli all'interno di un cristallo, dove a rinculare è di fatto la massa macroscopica dell'intero solido nel qual caso anche per γ e X duri avremo

$$h\nu_{ass} \simeq h\nu_{em}$$

Si parla in questo caso di recoilless emission che dà luogo all'effetto Mossbauer scoperto nel 1957 e che ha consentito lo sviluppo di **tecniche spettroscopiche di risonanza** in fase solida note come **spettroscopia Mossbauer**. In pratica visto che le emissioni γ producono righe molto strette e che in fase solida è possibile assistere ad eventi di emissione e assorbimento senza rinculo, si potrà studiare l'assorbimento dei γ prodotti da una sorgente da parte degli stessi isotopi presenti in un campione. Piccole differenze tra le due frequenze potranno essere attribuite agli effetti chimico fisici degli atomi circostanti. L'analisi dell'assorbimento viene fatta facendo variare, sfruttando l'effetto Doppler prodotto dal movimento della sorgente, la frequenza dei γ emessi.

7.3 I coefficienti di Einstein

Nel 1917 Einstein, una volta accettata la quantizzazione dell'energia della radiazione elettromagnetica, e la natura discreta dei livelli energetici dell'atomo (Bohr, 1913), dimostrò che la stessa esistenza dell'equilibrio termico tra la radiazione di cavità e gli atomi che emettono e assorbono radiazione (che è alla base della formula di Planck per il corpo nero), implicava che accanto ai ben noti processi di **emissione spontanea** e di **assorbimento** della radiazione da parte degli atomi, si rendeva necessario un terzo processo elementare che fu detto di **emissione stimolata**. In effetti mostrò che la probabilità che un atomo eccitato venga stimolato ad emettere deve essere uguale a quella che un atomo nello stato fondamentale assorba e che, in termini di questa probabilità si poteva calcolare anche la probabilità che l'atomo emettesse spontaneamente.

Vedremo anche che, partendo solo dall'esistenza dei **tre processi elementari** summenzionati (emissione spontanea, emissione stimolata e assorbimento), si può ricavare "ex novo" la formula di Planck per la radiazione di corpo nero. (vedi Born II p. 106 e Loudon p. 13 o Cagnac p. 81).

Per dimostrare l'esistenza dei processi di emissione stimolata a partire dalla formula di Planck: Prendiamo un sistema di N atomi, per semplicità a due soli livelli

di energia $E_2 > E_1$ non degeneri che ammettano transizioni di frequenza

$$h\nu = E_2 - E_1$$

e assumiamo che questi atomi si trovino in equilibrio con la radiazione di corpo nero a quella frequenza.

Il numero medio di fotoni di energia $h\nu$ sarà dunque dato, per la legge di Planck, da

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left[\frac{h\nu}{K_B T}\right] - 1}$$

(notate $\langle n \rangle$, non l'energia media divisa per $h\nu$, che a rigore ci darebbe $\langle n \rangle + \frac{1}{2}$!!).

D'altro canto, applicando la legge di Boltzmann agli atomi con energia E_2 e E_1 , il rapporto tra i numeri di atomi che si trovano nei due livelli all'equilibrio termico sarà dato da:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left[\frac{E_2 - E_1}{K_B T}\right] = \exp\left[\frac{h\nu}{K_B T}\right]$$

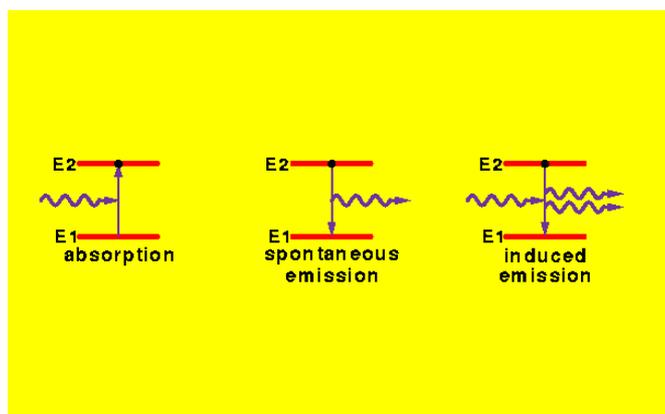
per cui

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\frac{N_1}{N_2} - 1}$$

che si potrà anche scrivere

$$\langle n \rangle N_2 + N_2 = \langle n \rangle N_1$$

Questo risultato fu interpretato da Einstein (dopo la rivoluzione concettuale introdotta dall'atomo di Bohr) nel seguente modo: il primo membro $N_2 (\langle n \rangle + 1)$ rappresenta il numero di **processi di emissione** (in quanto proporzionale al numero N_2 di atomi in grado di emettere), il secondo membro $\langle n \rangle N_1$ rappresenta i **processi di assorbimento** (in quanto proporzionale al numero N_1 degli atomi in grado di assorbire) mentre l'equazione non è altro che una condizione di **bilancio dettagliato** che implica che, all'equilibrio, i due processi devono essere numericamente equivalenti. Mentre però i processi di *assorbimento* sono tutti proporzionali a $\langle n \rangle$ come ci si deve aspettare, la condizione di equilibrio mostra che esistono **due tipi distinti di processi di emissione**, uno indipendente dalla presenza dei fotoni di energia $h\nu$ (che chiameremo *emissione spontanea*) e un secondo processo di emissione forzata (o *emissione stimolata o indotta*) proporzionale al numero $\langle n \rangle$ di fotoni presenti.



Processi fondamentali dell'interazione radiazione-materia

A ben vedere tutti e tre i processi hanno anche un'interpretazione nell'ambito dell'elettromagnetismo classico. Infatti **assorbimento** ed **emissione stimolata** sono rispettivamente presenti quando un campo risonante è in fase (cede quindi energia all'oscillatore) o fuori fase rispetto all'oscillatore stesso (frena l'oscillatore assorbendo energia). Similmente l'**emissione spontanea**, determinata dal trasferimento di energia dall'atomo al campo elettromagnetico, è presente come conseguenza dell'irraggiamento da dipolo oscillante. Tuttavia il loro ruolo distinto nel processo di equilibrio termico non era mai stato chiarito prima.

Per riottenere la formula di Planck partendo dall'equilibrio tra i processi elementari: Definiamo ora, per ciascuno degli eventi elementari descritti, i cosiddetti **coefficienti di Einstein** A , B_{12} , e B_{21} che **dipendono solo dalle proprietà atomiche** e che rappresentano rispettivamente:

- la probabilità di **emissione spontanea** per unità di tempo e per atomo (A)
- la probabilità di **assorbimento** per unità di tempo e per atomo e per densità unitaria di energia (B_{12})
- la probabilità di **emissione stimolata** per unità di tempo e per atomo e per densità unitaria di energia (B_{21})

Avremo quindi che, nell'intervallo di tempo Δt

$$\begin{cases} n^\circ \text{ eventi emissione spontanea} = AN_2\Delta t \\ n^\circ \text{ eventi assorbimento} = B_{12}u(\nu)N_1\Delta t \\ n^\circ \text{ eventi emissione stimolata} = B_{21}u(\nu)N_2\Delta t \end{cases} \quad (7.31)$$

dove $u(\nu)$ e' la densita' di energia della radiazione alla frequenza ν (attenzione che talvolta gli stessi coefficienti sono definiti in termini di *intensita' incidente* anziche' *densita'* di energia pensando ad esempio ad un esperimento di assorbimento !!).

Con queste grandezze e' possibile esprimere la variazione temporale delle popolazioni nei due stati ovvero le cosiddette "**rate equations**" che assumono la forma

$$\begin{cases} \frac{dN_2}{dt} = B_{12}u(\nu) N_1 - B_{21}u(\nu) N_2 - AN_2 \\ \frac{dN_1}{dt} = -B_{12}u(\nu) N_1 + B_{21}u(\nu) N_2 + AN_2 = -\frac{dN_2}{dt} \end{cases} \quad (7.32)$$

La condizione di equilibrio, frequenza per frequenza, (detta percio' anche **condizione di bilancio dettagliato**), che si verifichera' in una cavita' all'equilibrio termico, puo' a questo punto essere riottenuta (ignorando a priori la distribuzione di Planck) imponendo che queste derivate siano nulle e ottenendo (da una qualsiasi delle due)

$$B_{21}u(\nu) N_2 + AN_2 = B_{12}u(\nu) N_1$$

Da questa condizione di equilibrio si puo' ricavare per la densita' di energia della cavita'

$$u(\nu) = \frac{A}{\left(\frac{N_1}{N_2}\right) B_{12} - B_{21}} = \frac{A}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) B_{12} - B_{21}}$$

dove abbiamo usato la distribuzione di Boltzmann per esprimere il rapporto $\frac{N_1}{N_2}$.

Per identificazione diretta con l'espressione di Planck

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1}$$

si dovra' quindi avere.

$$\begin{cases} B_{12} = B_{21} \\ A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{12} \end{cases}$$

A rigore pero', come suggeri' lo stesso Einstein, anche per ricavare queste relazioni **il riferimento alla formula di Planck del corpo nero e' inessenziale**. Anzi si puo' considerare che questa sia stata ricavata "ex novo" dalla condizione di bilancio dettagliato e dal limite classico di alta temperatura. Infatti :

- la condizione $B_{12} = B_{21}$ (sempre trascurando eventuale degenerazione dei livelli) puo' essere ricavata nel limite di alta temperatura. Infatti per $T \rightarrow \infty$ avremo anche $u(\nu) \rightarrow \infty$ per cui i processi di emissione spontanea diventeranno trascurabili e

$$B_{12}u(\nu) N_1 = B_{21}u(\nu) N_2 + AN_2 \simeq B_{21}u(\nu) N_2$$

da cui

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{N_2}{N_1} = \lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) \right\} = 1$$

- analogamente la relazione tra A e B_{12} puo' essere ricavata considerando che, sempre nel limite di alta temperatura, dovra' essere

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{A}{B_{12} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1 \right]} = \lim_{T \rightarrow \infty} u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} K_B T$$

come vuole la formula di Rayleigh-Jeans. Sviluppando l'esponenziale nel primo termine si ottiene

$$\frac{A}{B_{12}} \frac{K_B T}{h\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} K_B T$$

ovvero

$$A = B_{12} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

A questo punto basta sostituire le espressioni nella condizione di bilancio dettagliato per riottenere la formula di Planck.

Vale la pena notare che:

- Sebbene queste relazioni siano state ricavate in condizioni particolari (equilibrio termico, alta temperatura), poiche riguardano grandezze che dipendono solo dalle **proprieta' atomiche**, resteranno valide in generale.
- Il processo di emissione stimolata e' alla base del funzionamento del LASER (acronimo per "Light **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation"). In effetti lo stesso Einstein nel 1917 aveva predetto che qualora si fosse realizzata un'inversione di popolazione ($N_2 > N_1$) sarebbe stato possibile ottenere una amplificazione della radiazione di emissione stimolata. Questo processo e' ovviamente in competizione con quello di emissione spontanea. Poiche quest'ultimo e' proporzionale a ν^3 , sara' sempre meno importante al diminuire della frequenza: l'emissione spontanea nella regione delle microonde e' molto meno frequente che non nel visibile o nell'ultravioletto, cio' spiega perche' il MASER (acronimo per "Micro**w**ave **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation") sia stato sviluppato molto prima del LASER che fu realizzato solo intorno al 1960.
- Per un atomo isolato e in assenza di radiazione, l'equazione del bilancio dettagliato fornisce:

$$dN_2 = -AN_2 dt$$

che integrata fornisce

$$N_2(t) = N_2(0) \exp(-At)$$

Ne segue che il decadimento degli stati atomici eccitati obbedisce alle stesse leggi del decadimento radioattivo (vedi piu' avanti) e che il coefficiente di emissione spontanea A e' proprio l'inverso del tempo di decadimento τ della popolazione dello stato eccitato

$$\tau = \frac{1}{A}$$

In altre parole A^{-1} rappresenta il **tempo di vita medio** di un atomo eccitato lasciato a se stesso. Il fatto che i livelli atomici eccitati non siano stabili all'infinito e' quindi una necessita' di tipo termodinamico che consente il raggiungimento dell'equilibrio termico tra materia e radiazione. Sebbene questa intrinseca instabilita' possa sembrare in contraddizione con l'ipotesi di Bohr sulla stazionarieta' dei livelli atomici, va notato che i tempi di vita osservati (o calcolati a partire da A) sono molto piu' lunghi di quelli di spiralizzazione dell'elettrone sul nucleo prevedibili classicamente. L'origine di un tempo di vita finito per i livelli atomici altrimenti **stazionari** risiede, nell'ambito della meccanica quantistica, nell'esistenza di interazione tra gli atomi e il campo elettromagnetico presente **anche in assenza di fotoni**. Questo e' il campo di punto zero, una conseguenza dell'energia di punto zero del campo elettromagnetico (si ricordi che a rigore l'energia degli oscillatori del campo e data da $(n + \frac{1}{2})h\nu$!!).

- Se introduciamo l'energia di punto zero del campo elettromagnetico (*zero point field* o ZPF energy) data da,

$$u_{ZPF}(\nu) = \frac{1}{V}\rho_\nu \left(\frac{1}{2}h\nu \right) = \frac{4\pi h\nu^3}{c^3}$$

il coefficiente di *emissione spontanea* puo' essere riscritto come

$$A = B_{21}2u_{ZPF}(\nu)$$

suggerendo che questo processo puo' essere letto come una sorta di processo di *emissione stimolata* dovuta allo ZPF (il fattore 2 pero' non e' cosi' facile da giustificare!!). Ovviamente l'elettrodinamica quantistica fornisce esplicitamente i coefficienti di Einstein, compreso A , senza dover ricorrere a questa interpretazione un po' forzata!

Questa derivazione dello spettro di corpo nero mostra in modo evidente che la natura delle pareti interne della cavita' e' del tutto inessenziale; non e' necessario che ci siano degli oscillatori carichi la cui quantizzazione dia origine alla formula di Planck. Il tutto deriva da semplici considerazioni statistiche di equilibrio sui processi elementari radiazione-materia. In ultima analisi l'origine della formula di Planck per il corpo nero sta proprio nelle proprieta' di quantizzazione della radiazione e.m.

7.4 Onde e particelle

7.4.1 L'onda pilota

Riportiamo brevemente il ragionamento fatto da De Broglie per giustificare l'esistenza di un processo ondulatorio da associare a una particella massiva in moto (onda pilota) e per individuarne le caratteristiche.

Per una particella di velocità v arbitraria dovremo pretendere che il "principio quantico"

$$E = h\nu \quad (7.33)$$

ovvero l'esistenza di una frequenza caratteristica ν da associare all'energia di un sistema microscopico, peraltro già applicato con successo da Bohr all'elettrone orbitante, debba avere un senso compiuto **qualsiasi sia il sistema di riferimento** (inerziale) nel quale viene applicato. In particolare ciò deve valere per il sistema di riferimento *solidale con la particella*, dove applicandolo troveremo la frequenza "propria" o "interna" ν_0 data da

$$h\nu_0 = E_0 = m_0c^2$$

come pure per quello di un *ossevatore che vede la particella in moto con velocità v* , dove troveremo invece una frequenza $\nu > \nu_0$, (visto che l'energia della particella è in quest'ultimo sistema maggiore), e in particolare

$$h\nu = E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} = \gamma m_0c^2 = \gamma h\nu_0$$

ovvero

$$\nu = \gamma\nu_0 > \nu_0$$

È evidente che le due frequenze non possono essere le stesse, nondimeno ciascun osservatore deve essere legittimato ad usare il principio quantico.

Nel 1924 nella sua tesi di dottorato (che fu anche inviata ad Einstein per un giudizio) De Broglie gettò il primo raggio di luce su questo enigma della fisica moderna e riuscì a mostrare che l'esistenza di un'onda viaggiante da associare alla particella in moto poteva in effetti **rendere compatibile il principio quantico con la relatività**.

De Broglie osservò inanzi tutto che, prima di confrontare le due frequenze bisogna tenere conto che, se la particella di massa m è in moto con velocità $u < c$, l'osservatore in quiete attribuirà al processo periodico "proprio", per effetto della dilatazione dei tempi, una frequenza ν'_0 più bassa data da:

$$\nu'_0 = \frac{1}{\gamma}\nu_0 < \nu_0$$

Ne segue che le due frequenze da confrontare, quella (ν) che obbedisce al principio quantico per l'osservatore e quella (ν'_0) che **lo stesso osservatore** attribuisce al processo periodico

”proprio” della particella, sono legate dalla relazione

$$\nu'_0 = \frac{1}{\gamma^2} \nu = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \nu < \nu$$

Affinche' questi due processi, che avvengono a frequenze diverse, possano rappresentare la stessa cosa per un qualsiasi osservatore, dovremmo pretendere almeno che le oscillazioni cui danno origine restino in fase tra loro. Questo in effetti si puo' ottenere se assumiamo che il processo a frequenza $\nu > \nu'_0$ sia rappresentato da un **onda viaggiante di lunghezza d'onda λ che si propaga con opportuna velocita' $c' = \lambda\nu$** (diversa dalla velocita v della particella in moto) in modo che le oscillazioni proprie della particella in moto e quelle dell'onda ad essa associata, che De Broglie chiamo' **onda pilota**, restino effettivamente in fase.

Piu' precisamente, se assumiamo che in $t = 0$ i due processi abbiano la stessa ampiezza (diciamo ampiezza nulla) resteranno in fase se, a qualunque istante t successivo, quando la particella si sara' spostata di una quantita'

$$x = ut$$

sara'

$$\sin 2\pi\nu'_0 t = \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right).$$

Uguagliando gli argomenti dei due seni ricaviamo quindi la relazione

$$\nu'_0 t = \nu t - \frac{x}{\lambda} = \nu t - \frac{ut}{\lambda}$$

da cui

$$\nu'_0 = \nu - \frac{u}{\lambda} = \nu \left(1 - \frac{u}{\lambda\nu}\right)$$

che, confrontata con la precedente relazione tra le frequenze ν e ν'_0 , fornisce

$$\left(1 - \frac{u}{\lambda\nu}\right) = \left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right).$$

Risolvendo rispetto a λ abbiamo quindi

$$\lambda = \frac{c^2}{\nu u} = \frac{hc^2}{h\nu u} = \frac{hc^2}{\gamma_u mc^2 u} = \frac{h}{p}$$

e

$$c' = \lambda\nu = \frac{c^2}{u} = c \left(\frac{c}{u}\right) > c > u.$$

In altre parole i due processi potranno restare in fase solo se assumo che l'onda esterna o onda ”pilota” di frequenza ν sia un onda di lunghezza d'onda $\lambda = \frac{h}{p}$ che si propaga con velocita' $\frac{c^2}{u}$, maggiore di quella della luce e dunque anche di quella della particella.

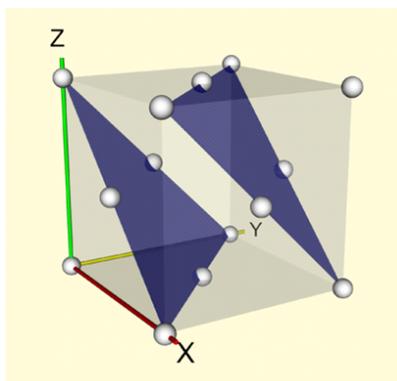


Figura 7.2: Struttura di un cristallo cubico a facce centrate con evidenziati in blu i piani 111 contenenti le file di atomi responsabili della diffrazione di elettroni incidenti in direzione perpendicolare ai suddetti piani. La distanza tra le file considerate è la metà dell'altezza del triangolo equilatero blu avente lato $2s$ pari alla diagonale della faccia del cubo di lato a .

In conclusione, per conciliare il principio quantico con la relatività, *dobbiamo pensare che la frequenza ν che interviene nel principio quantico di Einstein quando lo applichiamo a una particella in moto, vada associata ad un fenomeno ondulatorio che si propaga insieme alla particella ma con velocità pari a $\frac{c^2}{u}$. Questo processo ondulatorio andrà interpretato come la manifestazione esterna di un fenomeno periodico interno alla particella che avviene alla frequenza propria ν_0 e che è in fase con l'onda di frequenza ν .*

Si noti che in queste relazioni E e p sono energie e quantità di moto **relativistiche** ma che poiché la quantità di moto relativistica tende al valore non relativistico per basse velocità, l'espressione per λ ha valore anche nel limite non relativistico. Non potremmo dire altrettanto per il valore di ν che però non compare nella relazione finale.

7.4.2 L'esperimento di Davisson e Germer

La figura mostra lo schema del primo esperimento (aprile 1927) di Davisson-Germer su *monocristalli* di nichel (cristallo cubico a facce centrate con cella elementare di lato $a = 0.352$ nm e minima distanza interatomica $s = \frac{a}{\sqrt{2}} = 0.249$ nm). Elettroni prodotti dal filamento caldo F sono accelerati dalla griglia V , con un potenziale variabile da 15 V a 200 V, e inviati sul campione C orientato con i piani diagonali (i piani con indici 111 di massimo impacchettamento costituiti da triangoli equilateri di lato s , vedi figura) paralleli alla superficie. Gli elettroni diffusi sono raccolti al variare dell'angolo φ (coincidente, compresa tra 20° e 90°) e al variare dell'azimut (compreso tra 0° e 180°) dal rivelatore D in grado di selezionare gli elettroni con energia cinetica praticamente uguale a quella incidente. Il tutto era ovviamente sotto vuoto.

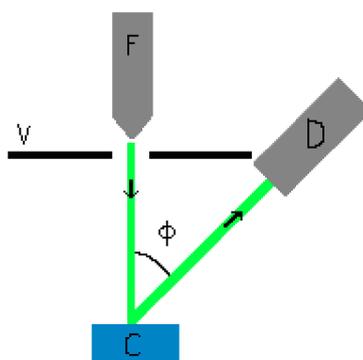


Figura 7.3: Schema dell'esperimento di Davisson-Germer di diffusione di elettroni da *monocristalli*.

Per potenziali acceleratori compresi tra 15 V e 40 V, l'intensità degli elettroni diffratti al variare di φ e dell'azimut non mostravano andamenti significativi tranne un aumento graduale verso $\varphi = 20^\circ$ e deboli variazioni periodiche al variare dell'azimut. Sopra i 40 V cominciava ad essere visibile, per alcuni valori dell'azimut corrispondenti a direzioni di simmetria del cristallo, un bozzo ben definito nel diagramma polare $I(\varphi)$ intorno ai $\varphi = 50^\circ$ che diventava un picco ben visibile di ampiezza massima quando $V = 54$ V. Fissata la coelitudine, al variare dell'azimut si incontrano 6 picchi ben definiti, al limite della risoluzione dell'apparato sperimentale (in realtà i tre più bassi, a causa di un non perfetto allineamento del campione, raggiungevano il massimo per $\varphi = 44^\circ$ e $V = 65$ V). Procedendo in questo modo furono individuate, nella regione esplorabile, molte serie di picchi simili alla serie appena descritta. La presenza di questo insieme di fasci diffratti ben definiti e la dipendenza dall'energia degli elettroni incidenti ricorda molto da vicino quello che si potrebbe ottenere inviando sullo stesso campione raggi X di opportuna lunghezza d'onda. Questo consente di verificare l'ipotesi di De Broglie.

Un'analisi dettagliata di tutti i picchi osservati richiede conoscenze cristallografiche più approfondite e anche un approccio diverso alla diffrazione per tenere conto del fatto che i fasci elettronici possono essere assorbiti molto più dei raggi X. In questo caso la diffrazione è descritta meglio dalla diffrazione di **reticoli bidimensionali** costituiti da file di atomi; la diffrazione che avviene nel piano perpendicolare alle linee ed è descritta dall'equazione del reticolo piano di passo d ossia da

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = n\lambda$$

dove, α e β sono gli angoli di incidenza e di diffrazione (nel nostro caso $\alpha = 0$, e $\beta = \varphi$). Ci possiamo limitare a interpretare il picco ottenuto a $\varphi = 50^\circ$ con $V = 54$ V come dovuto alla diffrazione (al I° ordine) dalle file atomiche con separazione massima; poiché, data la geometria del cristallo (cubico a facce centrate, vedi figura) e la sua orientazione, questa

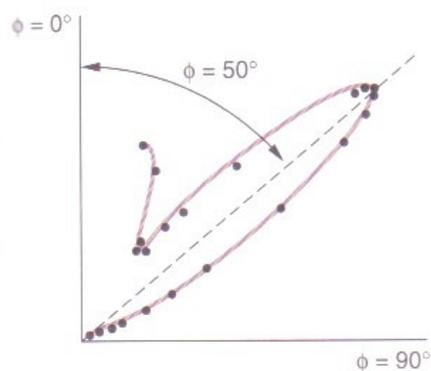


Figura 7.4: Diagramma polare dei risultati delle misure di Davisson e Germer su monocristalli di nichel con potenziale acceleratore $V = 54$ V. Il diagramma polare aiuta ad identificare l'angolo cui compare il picco di diffrazione anche quando e' molto allargato.

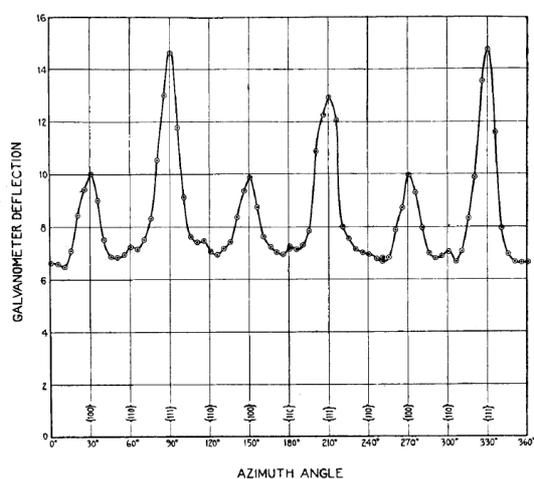


FIG. 2.—Intensity of electron scattering vs. azimuth angle—54 volts, co-latitude 50° .

Figura 7.5:

e' l'altezza di un triangolo equilatero di lato $s = \frac{a}{\sqrt{2}}$ ossia

$$d = \sqrt{s^2 - \left(\frac{s}{2}\right)^2} = \sqrt{\frac{a^2}{2} - \frac{a^2}{8}} = a\sqrt{\frac{3}{8}} = 0.215 \text{ nm}$$

avremo

$$\lambda = d \sin \varphi = 0.165 \text{ nm}$$

che e' in ottimo accordo con la previsione fatta usando la formula di De Broglie, ossia

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = 0.167 \text{ nm}$$

7.4.3 Diffrazione e fenditure

Diffrazione da singola fenditura

La figura di diffrazione da una singola fenditura di larghezza a investita da un fronte d'onda piano e monocromatico si ottiene, in base al **principio di Huygens**, sommando i campi dovuti alle onde sferiche prodotte da ciascun punto della fenditura e quadrando per ottenere l'intensita'. Nella direzione definita dall'angolo θ con la normale al piano della fenditura questa risulta essere data da

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{\sin \beta}{\beta} \right)^2 \quad (7.34)$$

dove

$$\beta = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \theta \quad (7.35)$$

La figura di diffrazione generata da una fenditura presenta quindi un massimo per $\theta = 0$ (dove $\beta = 0$) e degli zeri per $\beta = m\pi$ ($m=0,1,2,\dots$) che per angoli piccoli significa

$$\sin \theta \sim \theta = m \frac{\lambda}{a} \quad (7.36)$$

(relazione facilmente ricavabile per angoli piccoli imponendo la condizione di interferenza distruttiva tra due punti qualsiasi a distanza $a/2$). Massimi e minimi sono quindi angolarmente separati di una quantita' quasi costante pari a λ/a e, su uno schermo a distanza D , sempre in approssimazione di angoli piccoli, si troveranno a

$$y = D \tan \theta \sim D\theta = m \frac{D\lambda}{a}$$

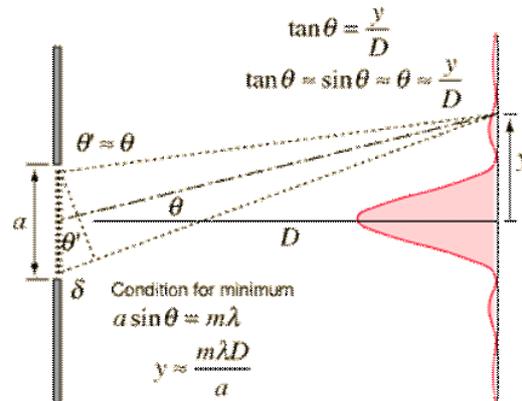


Figura 7.6: Diffrazione da singola fenditura di larghezza a vista su uno schermo posto a distanza D .

Diffrazione da due fenditure

La figura di diffrazione prodotta da **due fenditure**, supposte uguali e distanti d , e' data dal prodotto della funzione di diffrazione di una delle due fenditure moltiplicata per il fattore interferenziale $A_2(\theta)$ che risulta essere dato da

$$A_2(\theta) = 2 \cos^2(\delta) \quad (7.37)$$

dove

$$\delta = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \theta \quad (7.38)$$

Il fattore interferenziale presenta degli zeri per

$$\sin \theta \sim \theta = (2n + 1) \frac{\lambda}{d} \quad (7.39)$$

che distano angularmente tra loro

$$\Delta\theta \sim \frac{\lambda}{d} \quad (7.40)$$

Quindi se $d \gg a$ i primi zeri che si incontrano saranno quelli del fattore interferenziale e la funzione di diffrazione della singola fenditura apparira' come una modulazione di intensita' su una scala spaziale molto piu' ampia.

N.B. Il fattore interferenziale per N fenditure equidistanti (queste costituiscono di fatto un reticolo di diffrazione in trasparenza e incidenza normale) vale

$$A_N(\theta) = \frac{\sin^2(N\delta)}{\sin^2(\delta)} \quad (7.41)$$

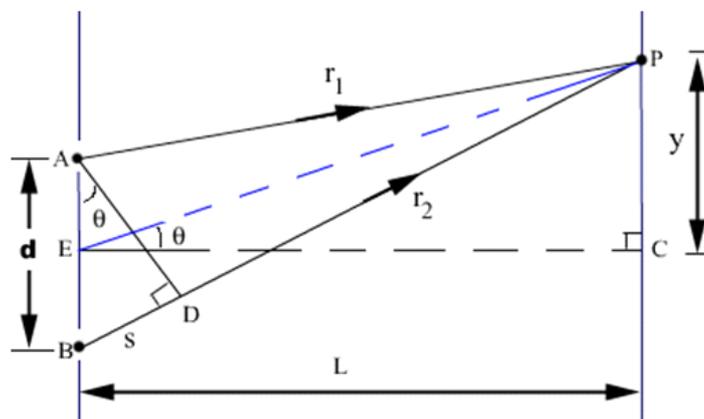


Figura 7.7: Diffrazione da due fenditure uguali A e B poste a distanza d

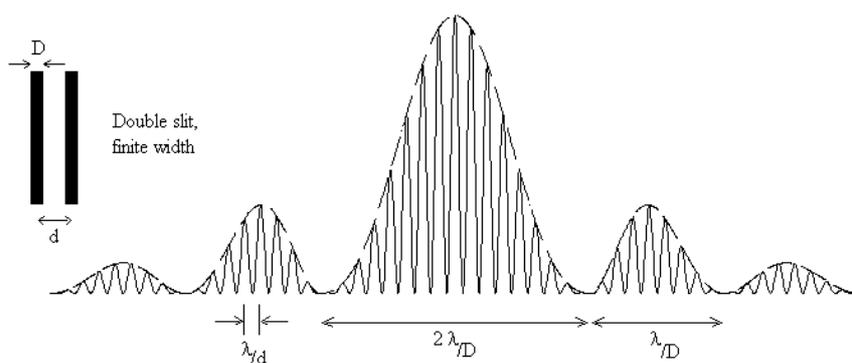
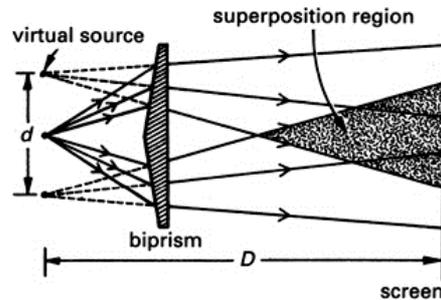


Figura 7.8: Distribuzione angolare dell'intensità diffratta da due fenditure larghe D distanti tra loro d .



Biprism, Fresnel's

Figura 7.9:

che per $N = 2$ si riduce ovviamente a

$$A_2(\theta) = \frac{\sin^2(2\delta)}{\sin^2(\delta)} = \frac{2 \sin^2(\delta) \cos^2(\delta)}{\sin^2(\delta)} = 2 \cos^2(\delta) \quad (7.42)$$

7.4.4 Esperimenti reali con particelle e fenditure

In effetti esperimenti reali di interferenza di fasci di elettroni da sistemi semplici sono stati fatti con successo sin dagli anni '60 usando inizialmente il biprisma per elettroni mostrato in figura e realizzato per la prima volta da Möllenstedt e Duker a Tübingen (1955) e successivamente (1959) da una vera e propria coppia di fenditure larghe solo 800 nm (l'inizio delle nanotecnologie?) ad opera di un giovane collaboratore di nome Jonsson.

Il birisma ottico (o biprisma di Fresnel) sostituisce le due sorgenti coerenti, costituite dalle due fenditure quando vengono illuminate da un unico fronte coerente, con due sorgenti virtuali che illuminano la stessa regione sovrapponendosi. Il biprisma elettronico funziona sostanzialmente nello stesso modo (vedi figura).

Un bellissimo esperimento fu poi fatto a Bologna (Missiroli, Merli, Pozzi 1971) per osservare l'effetto di interferenza prodotto da elettroni singoli, ossia lavorando con un flusso talmente basso di elettroni da averne uno solo alla volta in transito nell'apparato.

Piu' recentemente (1988) e' stata osservata, usando neutroni freddi di lunghezza d'onda $\lambda = 1.85$ nm, sia diffrazione da singola fenditura che interferenza da doppia fenditura. Interferenza e diffrazione sono state osservate pure da particelle ancora piu' pesanti (fasci molecolari di idrogeno, di elio e persino di fullereni C_{60} nel 1999).

I piu' recenti esperimenti di diffrazione di elettroni sono quelli fatti per misurare l'interferenza prodotta da un reticolo di onde elettromagnetiche (effetto Kapitza-Dirac previsto nel 1933 e convincentemente osservato nel 2001)

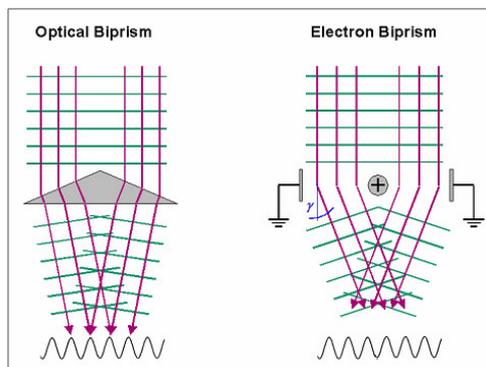


Figura 7.10: Biprisma ottico ed elettronico. Un filamento sottile ($1 \mu\text{m}$ di diametro ottenuto inizialmente ricoprendo d'oro un filo di ragnatela !!) posto tra le armature di un condensatore viene investito da elettroni inviati uno per volta. Dopo aver accumulato l'arrivo di molti elettroni sul piano del rivelatore, quando il filamento è a terra, si osserva l'ombra del filamento. Quando il filamento è caricato positivamente il sistema deflette gli elettroni verso il centro, gli elettroni passati a sinistra o a destra si sovrappongono e il **biprisma si comporta come una doppia fenditura** generando sul rivelatore un pattern interferenziale.

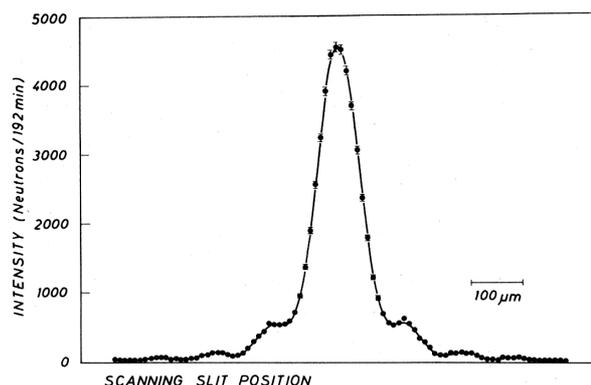


Figura 7.11: Diffrazione da singola fenditura, di larghezza nominale 90μ di neutroni di $\lambda = 1.85 \text{ nm}$

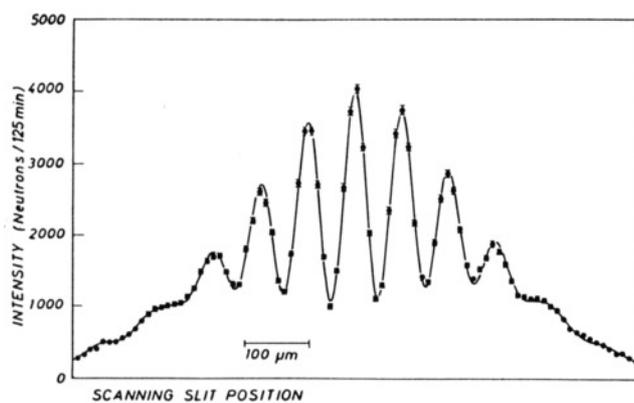


Figura 7.12: Interferenza da una doppia fenditura di neutroni di $\lambda = 1.85$ nm da due fenditure ottenute inserendo un filo di boro (forte assorbitore di neutroni) di diametro 104μ al centro di una fenditura larga 150μ (di fatto due fenditure di 22μ distanti tra loro 75 nm). La separazione dei picchi e' circa 75μ

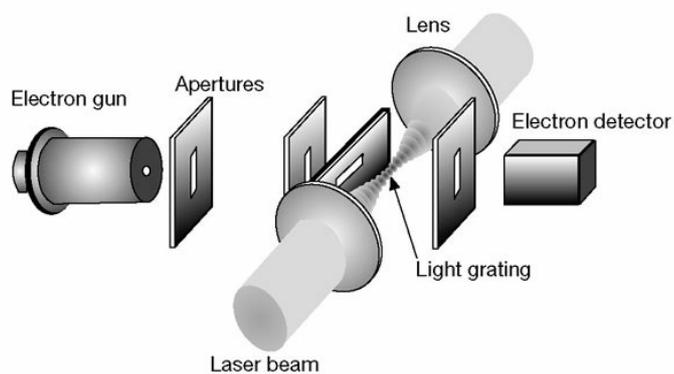


Figura 7.13: Un fascio di elettroni collimato viene diffratto da un'onda stazionaria di radiazione elettromagnetica che funge da reticolo.

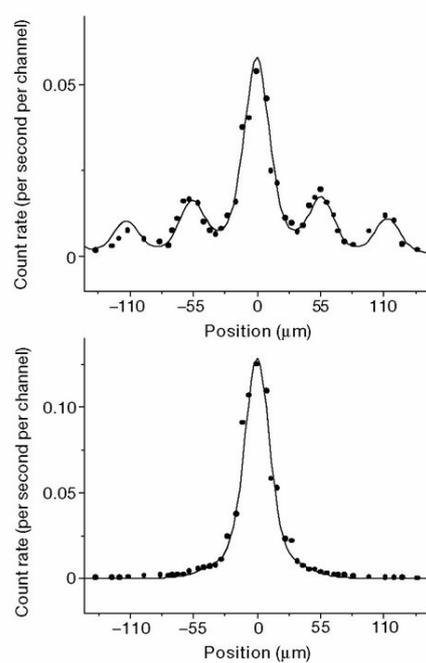


Figura 7.14: Risultati di un esperimento di interferenza Kapitza-Dirac con e senza il reticolo di radiazione elettromagnetica ottenute mediante luce laser.