

Introduzione alla quantizzazione dell'atomo

Antonio Testoni

Insegnare Chimica con Passione

Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova - 13 Settembre 2024

«Purtroppo è diffusa la tendenza, consolidata dai manuali, a considerare rilevante la teoria finale e marginali i vari passaggi che ad essa hanno portato. Al contrario, per afferrare davvero il significato e gli eventuali limiti di una nuova teoria è di fondamentale importanza ripercorrere il cammino di chi quella teoria ha proposto per la prima volta... il caso di Bohr è, in questo senso, paradigmatico.»

(G. Peruzzi - Niels Bohr, Uno degli architetti della fisica moderna)

Raggi catodici

Elettrone corpuscolo

Elettrone e Atomo

Il vuoto nell'Atomo

Dall'elettrone all'Atomo

Quantizzazione luce

Spettri

Atomo quantistico

Atomi polielettronici

I Quanti di luce e l'Atomo di Bohr

Onde stazionarie

Elettrone onda

Orbitali e Num. quantici

Configurazione elettr.

Onde, probabilità e Orbitali

Raggi catodici - Thomson (*Esp.+ film*)

Massa e carica Elettrone - Atomo Thomson (*Esp. film*)

Raggi anodici - Isotopi

Radioattività - Scattering particelle α - Atomo Rutherford (*Esp. film*)

Moseley (RX) - Carica nucleo - N. atomico - Tav. periodica (*Esp. film*)

Eff. Fotoelettrico - Esp. Lenard - Einstein - Milikan (*Esp.+ film*)

Spettroscopia - Kirchoff/Bunsen - Balmer/Rydberg (*Esp.+ film*)

Teoria di Bohr - Esperimento di Franck/Hertz (*Esp.+ film*)

De Broglie - Dualismo onda/corpuscolo (*Esp. film CNR-Unibo*)

Schrödinger - Numeri quantici - Mulliken (*Descrittivo*)

Born - Ampiezza di probabilità (*Descrittivo*)

C. cartesiane/C. polari - Rapp. grafica orbitale (*Descrittivo*)

Spin, Pauli, Hund (*Descrittivo*)

Orbitali idrogenoidi (*Descrittivo*)

Raggi catodici

Elettrone corpuscolo

Elettrone e Atomo

Il vuoto nell' Atomo

Dall'Elettrone all'Atomo

Quantizzazione luce

Spettri

Atomo quantistico

Atomi polielettronici

I Quanti di luce e l'Atomo di Bohr

Onde stazionarie

Elettrone onda

Orbitali e Num. quantici

Config. elettronica

Onde, Probabilità e Orbitali

Raggi catodici - Thomson (*Esp.+ film*)

Massa e carica Elettrone - Atomo Thomson (*Esp. film*)

Raggi anodici - Isotopi (*Esp. Film*)

Radioattività - Scattering particelle α - Atomo Rutherford (*Esp. film*)

Moseley (RX) - Carica nucleo - N. atomico - Tav. periodica (*Esp. film*)

Eff. Fotoelettrico - Esp. Lenard - Einstein - Milikan (*Esp.+ film*)

Spettroscopia - Kirchoff/Bunsen - Balmer/Rydberg (*Esp.+ film*)

Teoria di Bohr - Esperimento di Franck/Hertz (*Esp.+ film*)

De Broglie - Dualismo onda/corpuscolo (*Esp. film CNR-Unibo*)

Schrödinger - Numeri quantici - Mulliken (*Descrittivo*)

Born - Ampiezza di probabilità (*Descrittivo*)

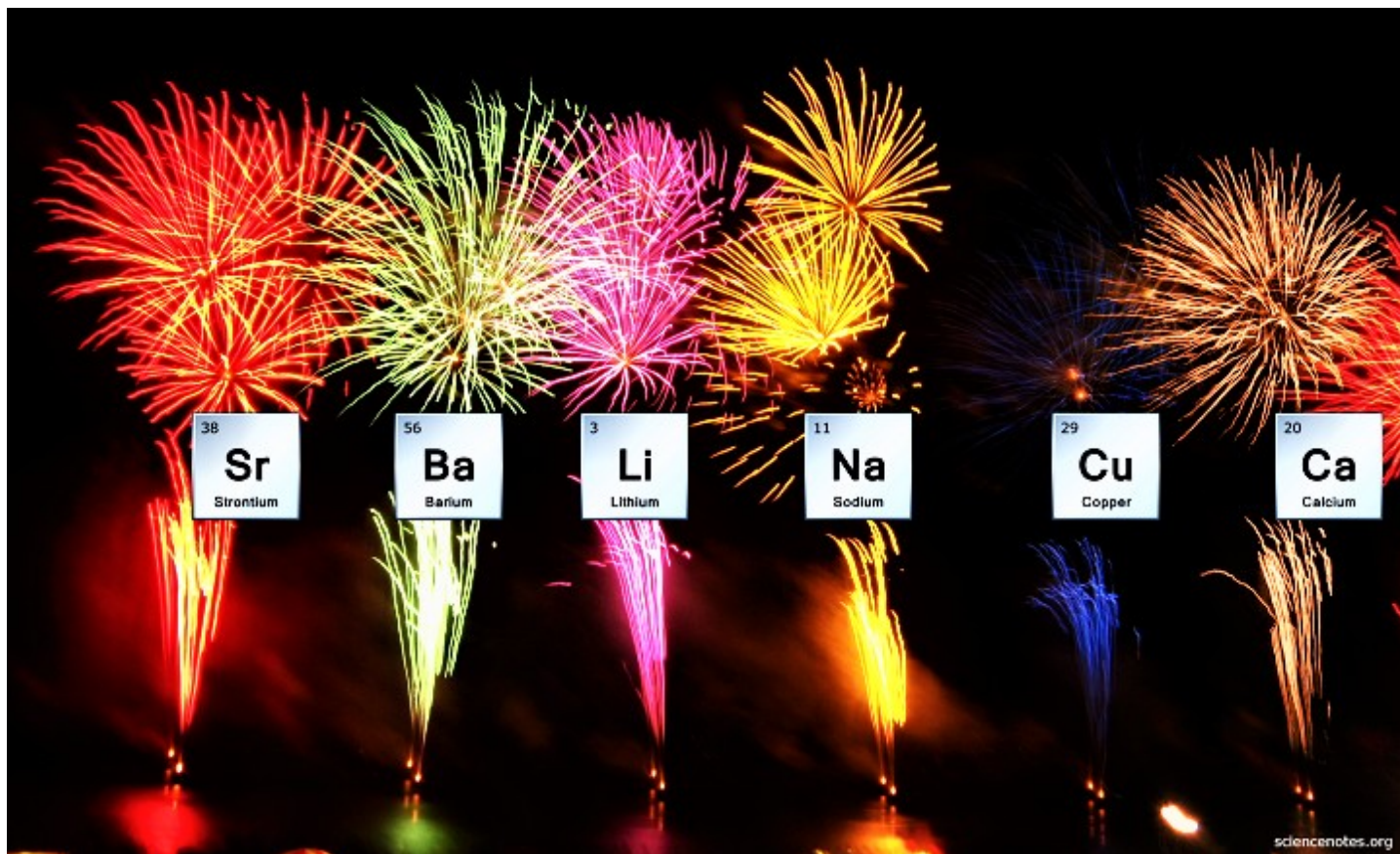
C. cartesiane/C. polari - Rapp. grafica orbitale (*Descrittivo*)

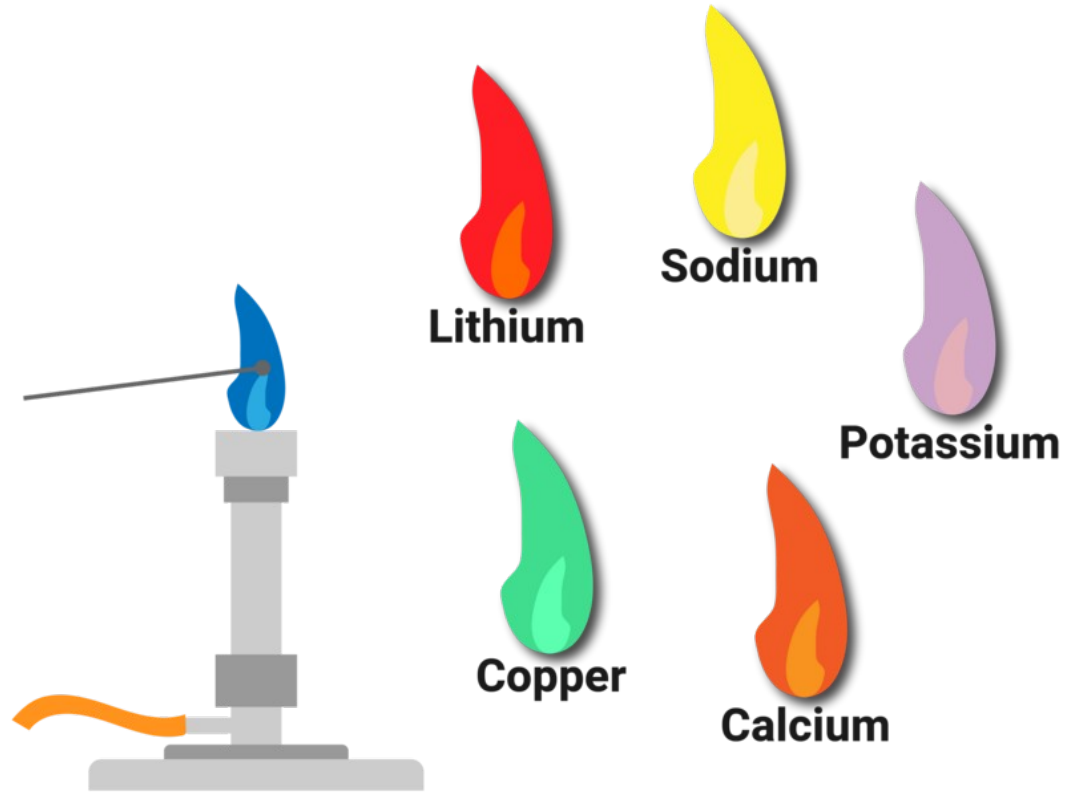
Spin, Pauli, Hund (*Descrittivo*)

Orbitali idrogenoidi (*Descrittivo*)

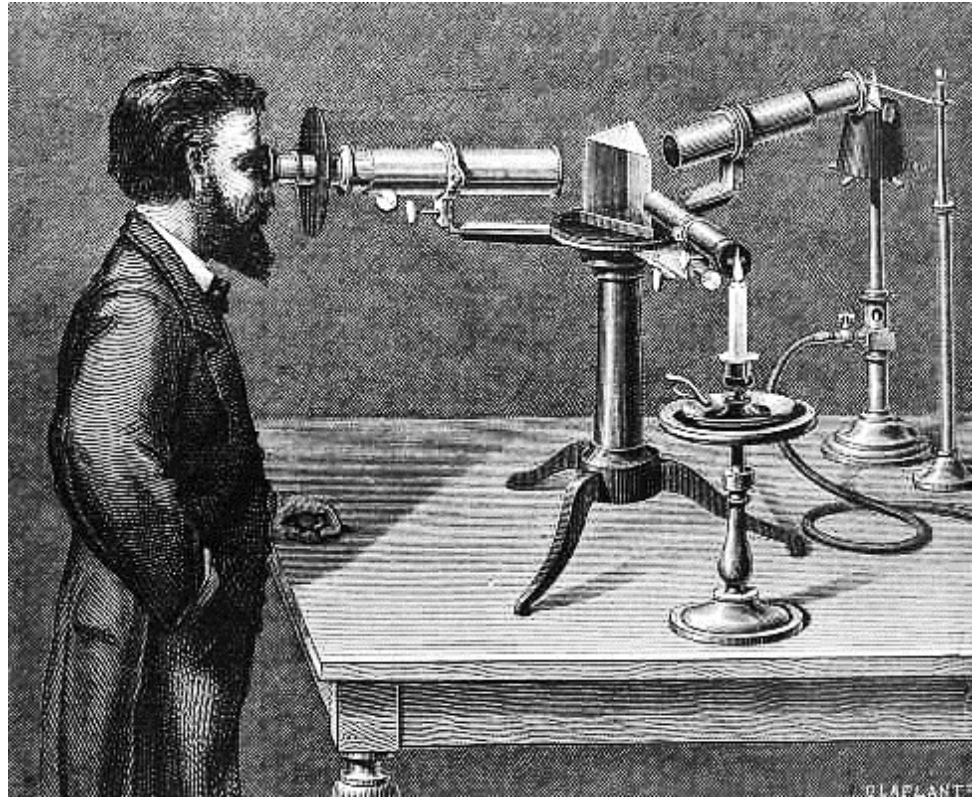
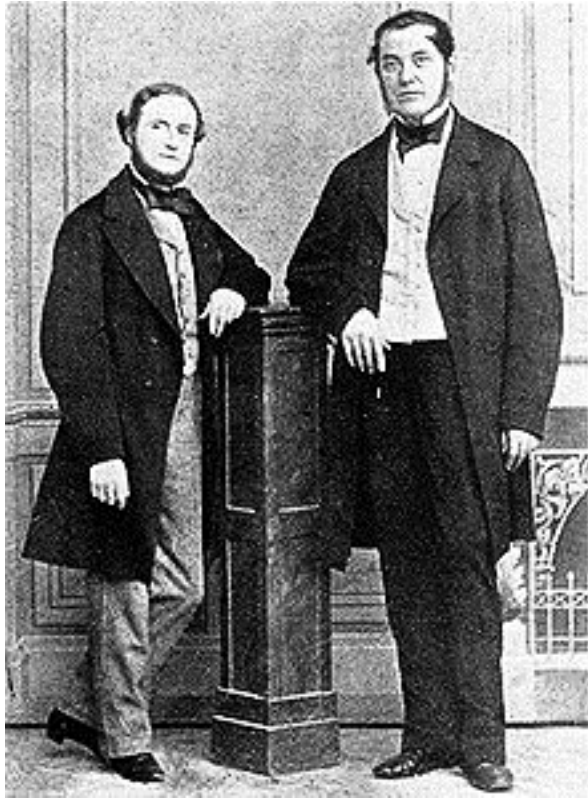
«Il lavoro dei chimici e dei fisici può essere paragonato a quello di due gruppi di ingegneri che scavano una galleria da estremi opposti. Non si sono ancora incontrati, ma sono arrivati così vicino da poter sentire gli uni il rumore dell'avanzamento degli altri.»

J.J.Thomson (1894)





Kirchhoff - Bunsen (1859/1860)



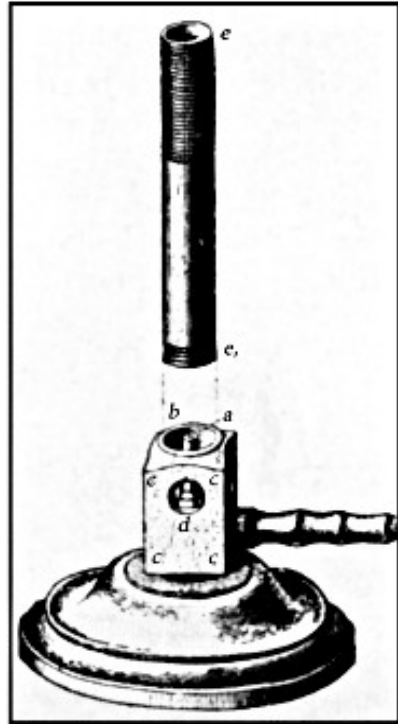
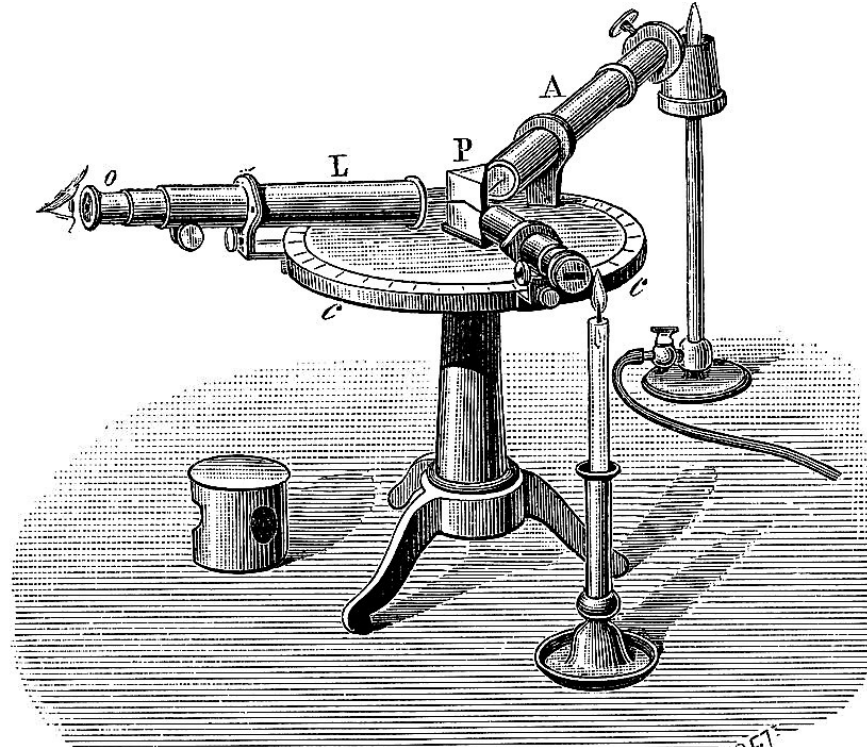
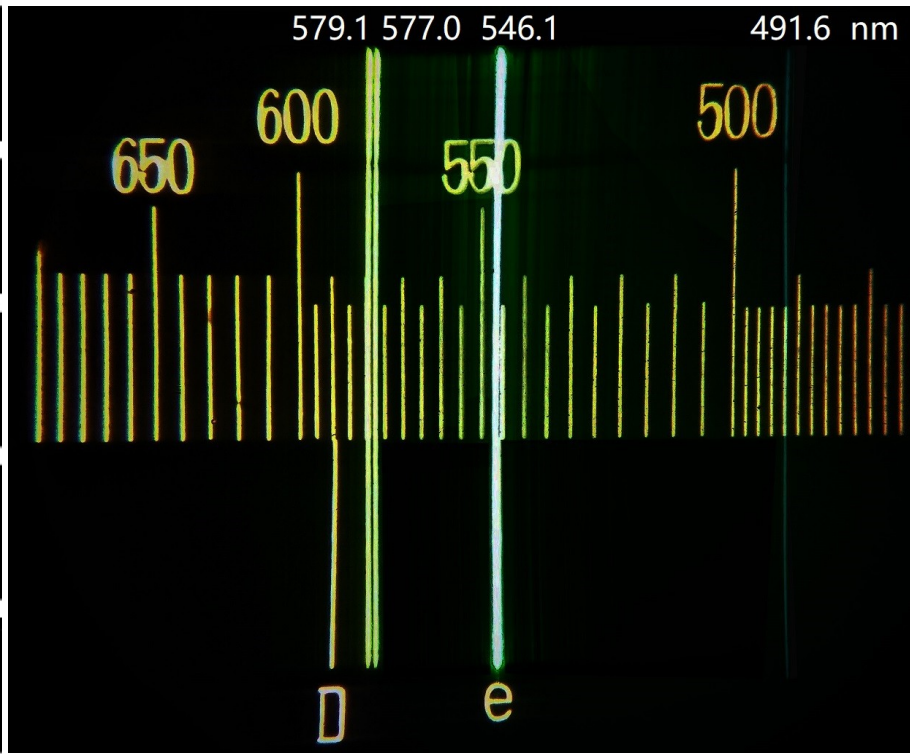
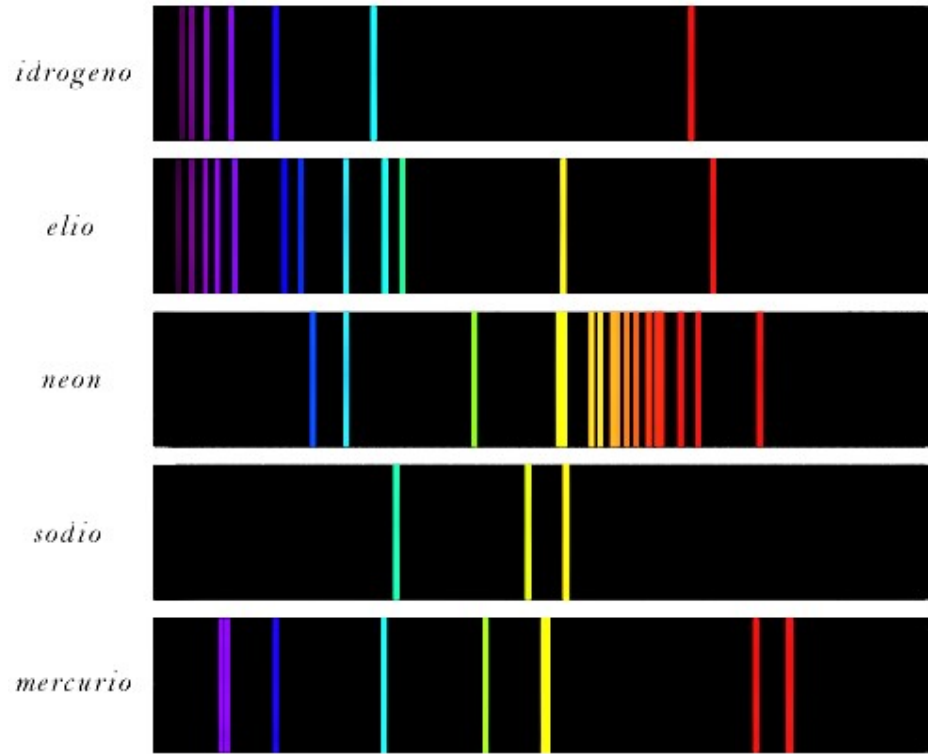


Figure 1: Bunsen's original design. (Drawing provided by the Deutsches Museum, Munich; it

Il chimico Bunsen si rese conto che per studiare gli spettri emessi da alcune sostanze quando erano bruciate, occorreva rendere minima la luce emessa dalla fiamma. Nel 1855, appena dopo l'installazione del gas illuminante nel suo laboratorio, egli realizzò un fornello in cui si mescolavano gas ed aria prima della combustione (senza provocare esplosioni) e non proprio nel punto di combustione. Il suo fornello consentiva così una combustione ottimale: fiamma molto calda, poco luminosa (massima combustione) e priva di impurezze.

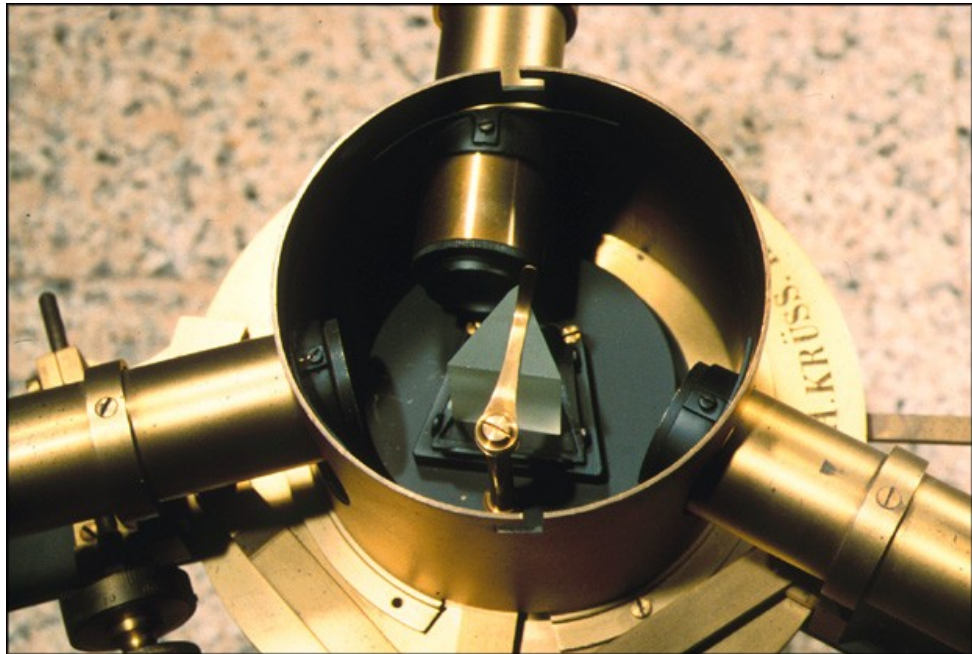


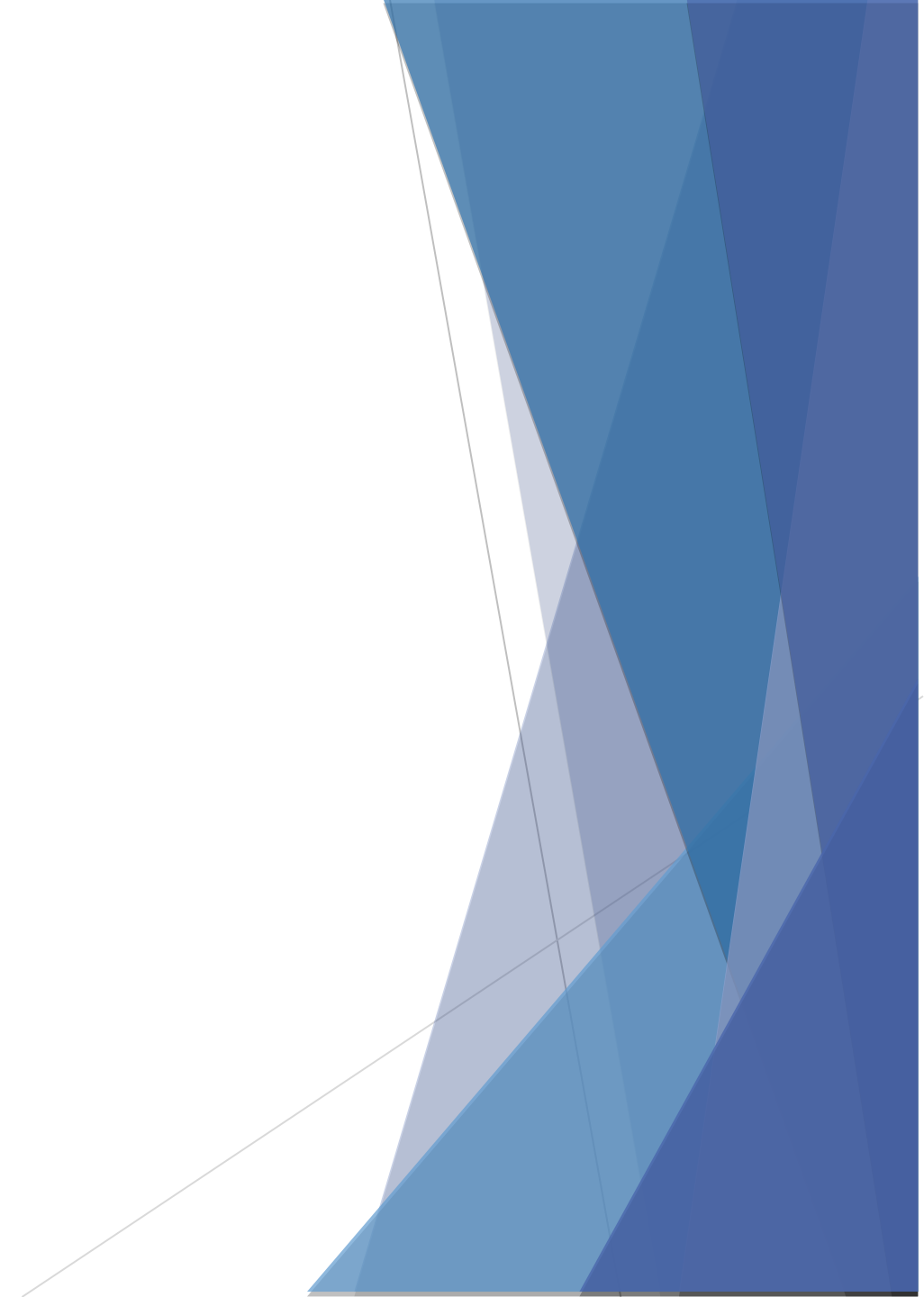
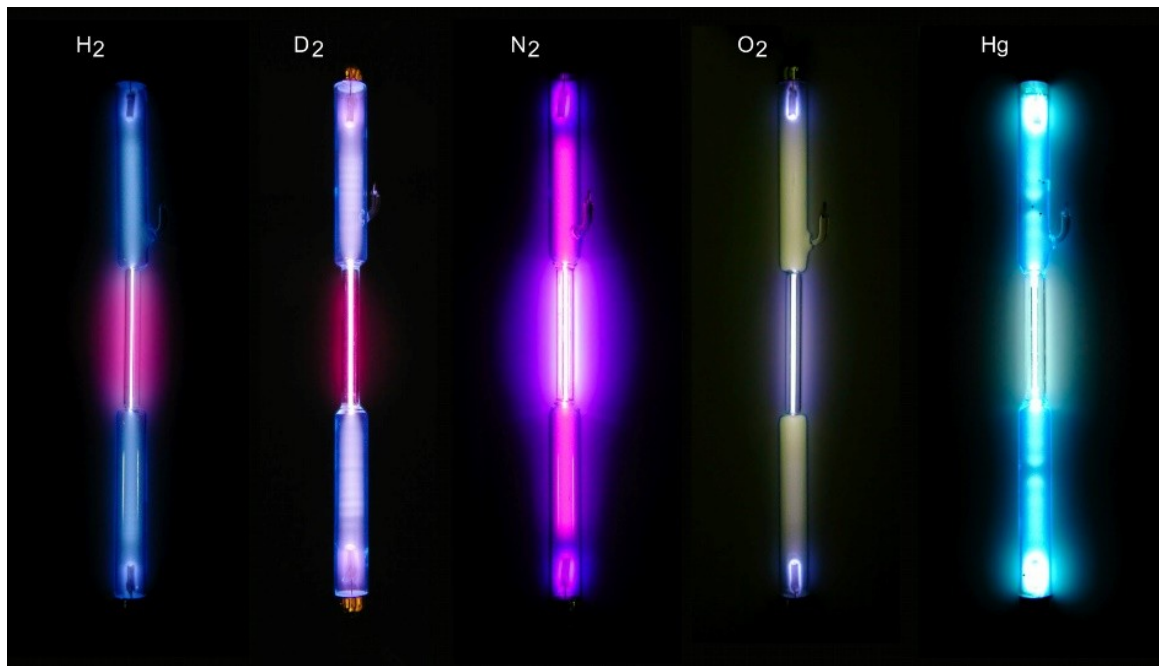
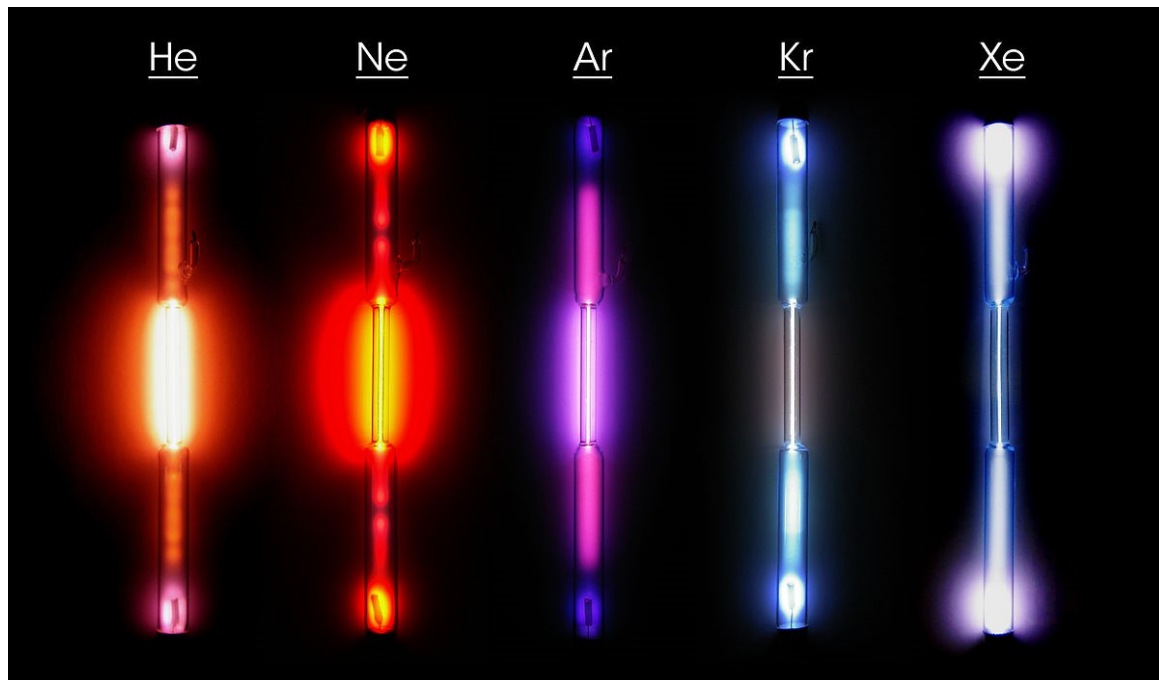
Si può notare che in questo strumento, oltre al collimatore ed al cannocchiale, si è introdotto un terzo tubo (proiettore). Il proiettore reca a un estremo una lente e all'altro una scala di riferimento per le lunghezze d'onda λ (generalmente incisa su di una lastrina di vetro) che, opportunamente illuminata, va a sovrapporre la propria immagine a quella dello spettro in esame, consentendo dunque l'esecuzione delle misurazioni.



*“E’ noto che molte sostanze introdotte in una fiamma possiedono la proprietà di formare nello spettro di tale fiamma delle righe brillanti particolari. Si può fondare sull’esistenza di tali righe un metodo di **analisi** qualitativa che allarga considerevolmente il campo delle ricerche chimiche e permette di risolvere dei problemi sin qui inavvicinabili. Noi ci limiteremo in questa memoria ad applicare tale metodo all’analisi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, evidenziando il suo valore con una serie di esempi ... Sembra quindi fuor di dubbio che le righe brillanti dello spettro costituiscono un **metodo infallibile** per riconoscere la presenza dei metalli alcalini e alcalino-terrosi. Sono un mezzo sicuro e rapido, più di ogni altro metodo analitico conosciuto, per rivelare quantità piccolissime di questi elementi...”*

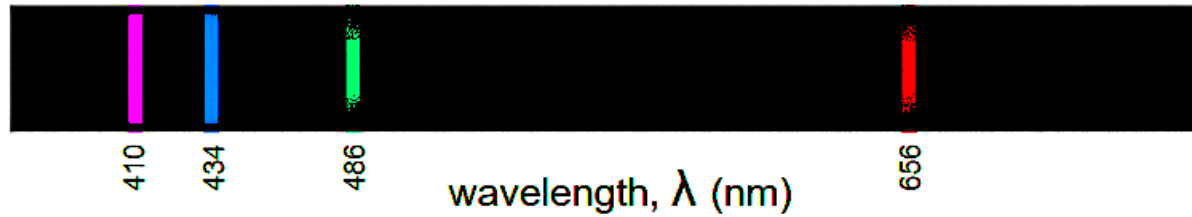
G.Kirchhoff, R.Bunsen, *Analisi chimica basata sulla osservazione degli spettri*
Ann. Chim. Phys., 62, 452, 1861







Hydrogen Emission Spectrum



*“Lo spettro dell’atomo di idrogeno si è rivelato la **Stele di Rosetta** della fisica moderna: una volta **decifrato** questo schema di linee si è potuto capire molto altro.”*

A.L. Schawlow (Nobel Fisica 1981)

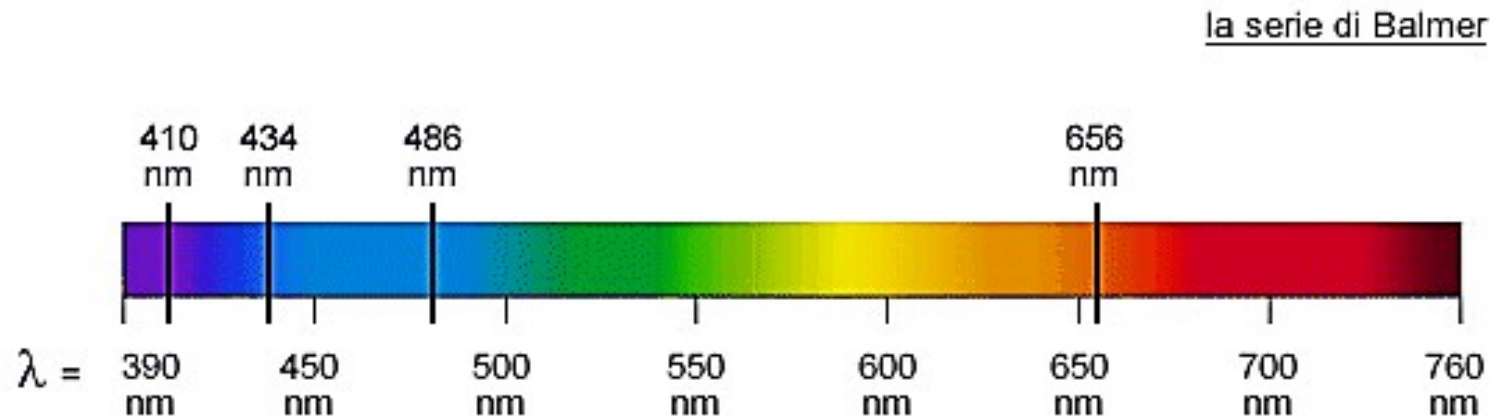
J.J. Balmer (1825-1898)



N. Bohr (1885-1962)



Equazione di Balmer - Rydberg



Balmer esaminò le quattro righe visibili dello spettro dell'atomo di **idrogeno**, una **rossa**, una **blu** e due **violette** con lunghezze d'onda di **410** nm, **434** nm, **486** nm, e **656** nm, e ricavò “*empiricamente*” un’equazione (1885) da cui si potevano ottenere le quattro lunghezze d'onda:

$$\lambda = h \cdot [n^2 / (n^2 - 4)]$$

Dove ***h*** è una costante e ***n*** è un numero che può assumere solo valori interi...

**V. Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs;
von J. J. Balmer.**

(Aus den Verhandl. d. Naturforsch. Ges. zu Basel, Bd. 7, p. 548, mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Ausgehend von den Messungen von H. W. Vogel und Huggins über die ultravioletten Linien des Wasserstoff spectrums habe ich versucht, eine Gleichung aufzusuchen, welche die Wellenlängen der verschiedenen Linien in befriedigender Weise ausdrückt, ich wurde dazu durch die Aufmunterung von Hrn. Prof. E. Hagenbach ermunthigt. Die sehr genauen Messungen Angström's der vier Wasserstofflinien ermöglichten es, für deren Wellenlängen einen gemeinschaftlichen Factor aufzusuchen, der zu den Wellenlängen in möglichst einfachen Zahlenverhältnissen stand. So gelangte ich denn allmählich zu einer Formel, welche wenigstens für diese vier Linien als Ausdruck eines Gesetzes gelten kann, durch welches deren Wellenlängen mit einer überraschenden Genauigkeit dargestellt werden. Der gemeinschaftliche Factor für diese Formel ist, wie er sich aus den Angström'schen Bestimmungen ableitet:

$$\left(h = 3645,6 \frac{\text{mm}}{10^7} \right).$$

(Nota sulle righe spettrali dell'idrogeno) *Annalen der Physik und Chemie* 25, 80-85 (1885)

Assegnando alla costante h il valore di cui sopra e ponendo $n = 3, 4, 5, 6$ si ottengono le λ delle *quattro righe* dell'idrogeno.

Grazie al contributo dello spettroscopista svedese *Rydberg* si ottenne un'espressione più generale (formula di *Balmer-Rydberg*) che riuscì a giustificare anche le serie di righe che di lì a poco vennero scoperte:

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

con R_H (costante di Rydberg) = $1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, valore ricavato sperimentalmente.

Serie	m	n	Zona spettrale
Lyman (1916)	1	2, 3, 4, ...	UV
Balmer (1885)	2	3, 4, 5, ...	Visibile
Paschen (1908)	3	4, 5, 6, ...	IR
Brackett (1922)	4	5, 6, ...	IR
Pfund (1924)	5	6, 7, ...	IR

Furono proprio gli spettri degli elementi, in particolare lo spettro dell'idrogeno, che fornirono a **Bohr** la chiave per aprire la porta d'accesso ai segreti dell'atomo. Quando Bohr iniziò ad occuparsi della struttura atomica non conosceva la Balmer-Rydberg, ma quando venne a conoscenza dei lavori di Balmer-Rydberg ritenne di aver finalmente trovato ciò che mancava per elaborare la sua idea di atomo:

“Appena vidi la formula di Balmer tutto mi sembrò immediatamente chiaro”

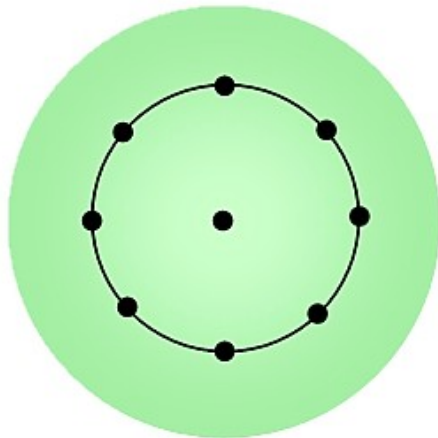
Il fatto che una formula così semplice riproducesse con tanta precisione tutto lo spettro osservato dell'idrogeno lo indusse a pensare che l'equazione di Balmer-Rydberg, ricavata “*empiricamente*”, avesse un significato più profondo e rappresentasse una fondamentale indicazione per comprendere la struttura atomica.

Verso una nuova meccanica dell'atomo

Nel **1911**, Bohr dopo aver completato la Doctoral Dissertation, si recò nel laboratorio Cavendish di Cambridge diretto da *Thomson* per svolgere il periodo di post dottorato. E lì ebbe la possibilità di conoscere e di lavorare con colui che, fra l'altro, aveva elaborato uno dei primi modelli di struttura atomica.

«We suppose that the atom consists of a number of corpuscles moving about in a sphere of uniform positive electrification [...] the corpuscles will arrange themselves in a series of concentric rings.»

J.J. Thomson, *On the Structure of the Atom*, Phil. Mag. Series 6, Vol. 7, N. 39, pp. 237-265, **March 1904**



Left: Thomson's 'plum pudding' model of the electron – electrons (black dots) orbit in circles within a sphere of positive charge (green circle). Some electrons may also be found in the centre of the atom in some elements. It was known that the radius of an atom was about 10^{-10} m.

Sempre nel 1911 Bohr si trasferì presso il Centro di ricerche sulla Radioattività a Manchester diretto da *Rutherford* e vi rimase fino al luglio del **1912** venendo a conoscenza della genesi del modello atomico di Rutherford e di tutte le problematiche ad esso connesse. In particolare del fatto che il modello atomico di Rutherford *non era giustificabile* in base alle leggi della fisica classica, in quanto una carica elettrica negativa ruotante attorno ad una carica elettrica positiva avrebbe dovuto perdere progressivamente energia e collassare sul nucleo, in aperto contrasto con la stabilità della materia.

L'atomo quantistico di Bohr

L'obiettivo di Bohr fu, prima di tutto, quello di *dedurre teoricamente l'equazione di Balmer*.

Ma, per fare questo, dovette partire da una *riformulazione* della teoria della meccanica dell'atomo e della radiazione (una riformulazione avrebbe impegnato i teorici per i successivi 13 anni). Nel **1913** Niels Bohr, all'età di **27 anni**, pubblicò sul Philosophical Magazine tre articoli dal titolo: "*On the Constitution of Atoms and Molecules*" che resteranno famosi come la "*Bohr's Trilogy*". Nell'articolo iniziale venne presentato il primo modello di *Atomo Quantistico*. Nel **1922** Bohr fu insignito del premio *Nobel* per la Fisica.

THE
LONDON, EDINBURGH, AND DUBLIN
PHILOSOPHICAL MAGAZINE
AND
JOURNAL OF SCIENCE.

[SIXTH SERIES.]

JULY 1913.

I. *On the Constitution of Atoms and Molecules.*
By N. BOHR, Dr. phil. Copenhagen*.

Bohr si concentra su un atomo di idrogeno “*ad un elettrone*” prendendo come riferimento un modello di atomo alla Rutherford, piuttosto che alla Thomson.

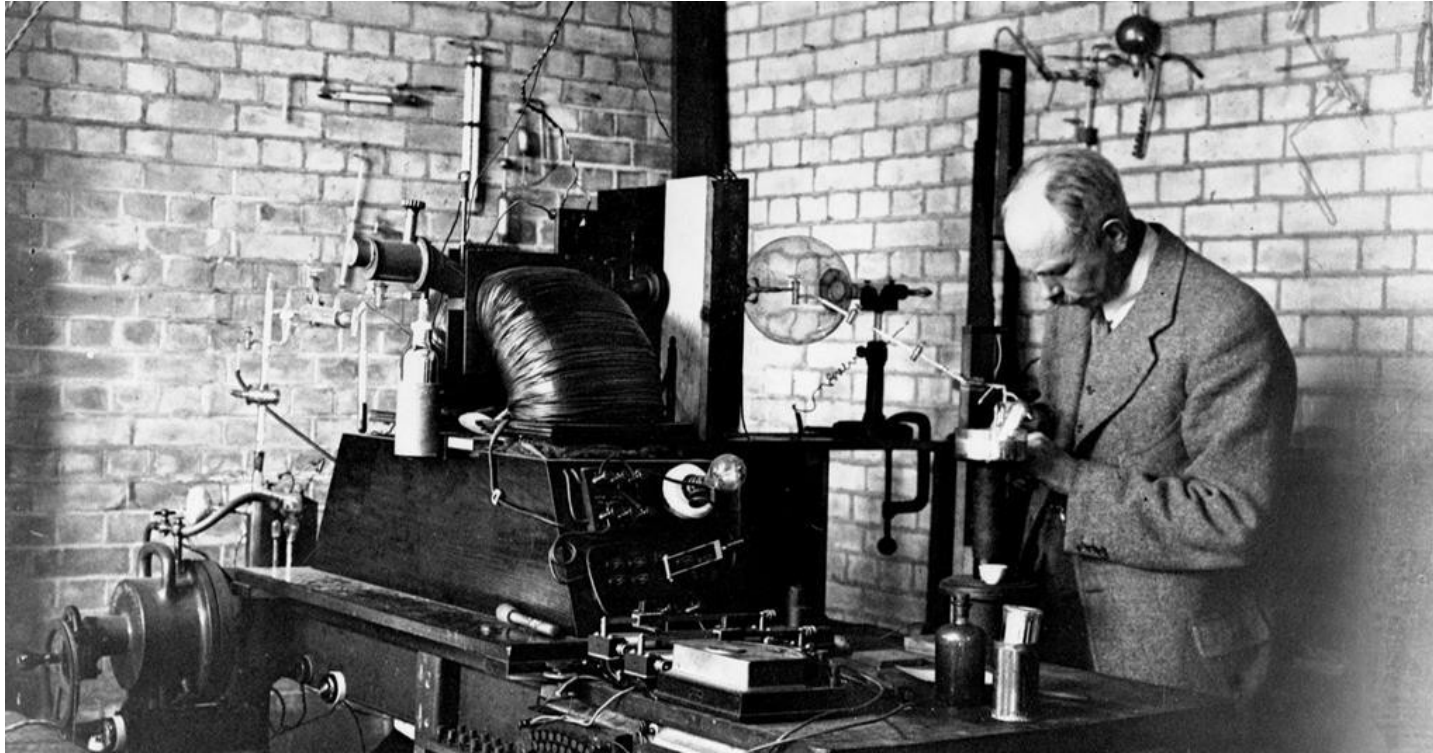
“*Ad un elettrone*” può sembrare una precisazione banale, ma in effetti non lo è.

Infatti Bohr, nella prima parte della “*Trilogia*”, chiarisce che:

«*Prove di tipo generale suggeriscono che un atomo di idrogeno è formato semplicemente da un singolo elettrone che ruota intorno ad un nucleo di carica e* » e riporta in una nota a piè di pagina “*le prove di tipo generale*”, citando una pubblicazione di **Thomson** del 1912.

«*La conclusione tratta dall'articolo citato è fortemente suffragata dal fatto che l'Idrogeno, negli esperimenti sui raggi positivi condotti da Sir J.J.Thomson, è l'unico elemento che non si presenta mai con una carica positiva corrispondente alla perdita di più di un elettrone (Comp. Phil. Mag. XXIV, Pag 672,1912).*»

Nel suo lavoro, Thomson ideò e utilizzò uno strumento che si rivelò fondamentale nello studio della struttura atomica. Questo strumento è considerato il precursore dei moderni ***spettrometri di massa***.



Francis Aston, un allievo di Thomson che perfezionò tale strumentazione, venne insignito del premio nobel per la Chimica nel 1922 per i suoi studi sugli isotopi.

Postulati di Bohr

La nova teoria di Bohr si basa *principalmente* su questi postulati:

1. Un elettrone in un atomo, sotto l'effetto dell'attrazione coulombiana, si muove in una orbita circolare intorno al nucleo, obbedendo alle leggi della fisica classica, ma, invece dell'infinità di orbite permesse dalle leggi della meccanica classica, per un elettrone sono possibili solo le orbite per le quali il **momento angolare L** è un multiplo intero di $h/2\pi$ (regola di quantizzazione di Bohr):

$$L = mvr = n h/2\pi \quad \text{da cui} \quad r = n h/2\pi mv \quad (1)$$

2. L'elettrone in moto nelle orbite circolari che soddisfano l'equazione (1), nonostante sia sottoposto ad una accelerazione costante, non emette radiazione elettromagnetica, quindi la sua energia rimane costante ed il sistema è stabile (**stato stazionario**).
3. La radiazione elettromagnetica è emessa se un elettrone, inizialmente in una orbita che soddisfa la (1) con energia E_i , varia in maniera discontinua il suo moto saltando su un'altra orbita, che soddisfa sempre la (1), con energia $E_f < E_i$: La frequenza ν della radiazione emessa soddisfa: **$h\nu = E_i - E_f$**

Bohr ricava l'equazione di Balmer-Rydberg - La condizione affinché possa verificarsi il moto circolare dell'elettrone è l'equilibrio tra la forza di attrazione elettrostatica $-e^2/r^2$ e la forza centrifuga $+mv^2/r$:

$$-e^2/r^2 + mv^2/r = 0$$

$$e^2/r^2 = m \cdot v^2/r \quad v = e / \sqrt{m r} \quad mv^2 = e^2/r$$

$$E = 1/2 mv^2 - e^2/r = -1/2 (e^2/r) \quad (\text{Energia totale} = E. \text{ Cinetica} + E. \text{ potenziale})$$

$$mv \cdot r = n \cdot h/2\pi \quad v = n \cdot h/2\pi \cdot m r$$

$$e / \sqrt{m r} = n \cdot h/2\pi \cdot m r \rightarrow r_n = n^2 \cdot h^2/4 \pi^2 m e^2$$

$$E = -1/n^2 \cdot 2\pi^2 m e^4/h^2$$

$$\Delta E = h\nu \quad \nu = \Delta E/h$$

$$\nu = 2\pi^2 m e^4/h^3 (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

ponendo $2\pi^2 m e^4/h^3 = R$ si ricava l'equazione di **Balmer-Rydberg**

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right) \dots \dots \dots (4)$$

We see that this expression accounts for the law connecting the lines in the spectrum of hydrogen. If we put $\tau_2 = 2$ and let τ_1 vary, we get the ordinary Balmer series. If we put $\tau_2 = 3$, we get the series in the ultra-red observed by Paschen* and previously suspected by Ritz. If we put $\tau_2 = 1$ and $\tau_1 = 4, 5, \dots$, we get series respectively in the extreme ultra-violet and the extreme ultra-red, which are not observed, but the existence of which may be expected.

The agreement in question is quantitative as well as qualitative. Putting

$$e = 4.7 \cdot 10^{-10}, \quad \frac{e}{m} = 5.31 \cdot 10^{17}, \quad \text{and} \quad h = 6.5 \cdot 10^{-27},$$

we get

$$\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} = 3.1 \cdot 10^{15}.$$

The observed value for the factor outside the bracket in the formula (4) is

$$3.290 \cdot 10^{15}.$$

The agreement between the theoretical and observed values is inside the uncertainty due to experimental errors in the constants entering in the expression for the theoretical value.

“La derivazione della serie di Balmer, combinata con l’espressione della costante di Rydberg, consacra la validità della teoria di Bohr e dei suoi presupposti e rappresenta sicuramente il risultato più importante contenuto nella trilogia e in tutta la vita professionale di Bohr” (G. Peruzzi)

Esperimento di Franck-Hertz (1914)

*“Quando Bohr fondò questa nuova scienza nel 1913, il materiale a sua disposizione consisteva in dati riguardanti la radiazione di corpi incandescenti, accumulati nel corso di diversi decenni ... In seguito a queste scoperte sorsero due domande relative alla fisica teorica: come è possibile che un singolo elemento produca un gran numero di righe spettrali diverse? E qual è la ragione fondamentale dietro le relazioni che esistono tra le lunghezze d'onda delle righe spettrali di un singolo elemento? Sono stati fatti numerosi tentativi per rispondere a queste due domande, sulla base della fisica che oggi siamo abituati a chiamare fisica classica. **Tutto è stato vano.** Fu solo attraverso una **rottura radicale** con la fisica classica che Bohr riuscì a risolvere gli enigmi spettroscopici nel 1913. Il fatto che le ipotesi di Bohr del 1913 siano riuscite a stabilire ciò è perché non sono più semplici ipotesi ma **fatti dimostrati sperimentalmente.** I metodi per verificare queste ipotesi sono opera di James Franck e Gustav Hertz e per questo sono stati insigniti del Premio Nobel per la fisica nel 1925.”*

Presentation Speech by Professor C.W. Oseen, Member of the Nobel Committee for Physics of the Royal Swedish Academy of Science on December 10, 1926

Grazie per l'Attenzione!