

L'atomo

Secondo Rutherford l'atomo è composto di un nucleo positivo, in cui è concentrata tutta la massa, attorno al quale ruotano a notevole distanza gli elettroni. Gli elettroni erano in grado di vincere l'attrazione che si esercita tra cariche opposte muovendosi con moto circolare. In questo caso la forza centripeta e quella elettrostatica si sarebbero annullate mantenendo l'elettrone in orbita costante.¹

Questo modello atomico contrastava però con le leggi note dell'elettromagnetismo secondo le quali particelle cariche in moto non rettilineo (che quindi subiscono una accelerazione centripeta nel caso ruotino di moto circolare) emettono radiazioni sotto forma di onde elettromagnetiche e quindi perdendo energia l'elettrone carico negativamente sarebbe dovuto cadere a spirale nel nucleo carico positivamente.

Bohr studiando le frequenze di emissione delle righe dell'Idrogeno capì che tali righe erano da collegarsi al contenuto energetico degli elettroni degli atomi. Se un elettrone nel passare da un dato stato energetico all'altro emette od assorbe soltanto radiazioni di determinata frequenza, significa che per quell'elettrone sono possibili soltanto determinate variazioni di energia. Ciò gli fece pensare che gli elettroni debbono muoversi soltanto in orbite circolari di ben definita energia (orbite stazionarie o livelli energetici).

Il suo modello atomico si basava su due postulati (pertanto non dimostrati):

¹ $F = K \frac{q_1 q_2}{r^2}$ legge di Coulomb che da l'attrazione elettrostatica tra protone ed elettrone.

Considerando che la carica di protone ed elettrone sono uguali e opposte posso scrivere

$$F = K \frac{e^2}{r^2} \text{ dove } e \text{ è la carica dell'elettrone ed } r \text{ è la distanza tra elettrone e protone}$$

K è la costante di Coulomb che vale $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ ($8,99 \cdot 10^9$) dove ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto. Quindi finalmente

l'attrazione elettrostatica è data da
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$F_c = m a_c$ è la forza centripeta dove a_c è l'accelerazione centripeta data da $\omega^2 r$ per cui posso scrivere

$F_c = m \omega^2 r$ dove ω è la velocità angolare che vale $\frac{v}{r}$ con v velocità dell'elettrone ed r distanza tra elettrone e protone per cui posso scrivere

$$F_c = m \frac{v^2}{r^2} r \text{ e semplificando } F_c = m \frac{v^2}{r}$$

Uguagliando le due forze ottengo
$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$
 che è la condizione di equilibrio dell'elettrone.

1. l'elettrone può percorrere attorno al nucleo solo alcune orbite circolari senza perdere energia, orbite obbligatoriamente di raggio $r = \frac{nh}{2\pi mv}$ dove h è la costante di Plank ed n è un numero intero che può assumere valori da 1 all' ∞ .
2. l'energia assorbita da un elettrone ne consente la transizione dall'orbita in cui si trova normalmente (fondamentale o stazionaria), a una delle orbite di energia quantizzata maggiore (stato eccitato).
3. Sapendo che $E = h \nu$ dove h è la costante di Plank e ν è la frequenza della radiazione, un atomo eccitato di energia E_2 può tornare allo stato fondamentale E_1 emettendo un fotone la cui energia è uguale alla differenza tra quelle dei due stati cioè $E_2 - E_1 = h \nu$

Il modello di Bohr riusciva a spiegare le frequenze dello spettro dell'atomo di Idrogeno ma non le frequenze degli atomi polielettronici. Anche il modello di atomo modificato da Sommerfeld (atomo di Bohr-Sommerfeld) che introduceva la possibilità che gli elettroni percorressero orbite ellittiche con differenti orientazioni nello spazio (da qui la necessità di 2 nuovi numeri quantici: uno collegato alla forma dell'orbita ℓ e uno alla sua orientazione m) ne l'introduzione di un nuovo numero quantico s (collegato alla rotazione dell'elettrone su se stesso) dovuta a Pauli, spiegava

² Se nella $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$ sostituisco a v il valore di v ricavato dal 1° postulato di Bohr cioè il valore

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \text{ ottengo } r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 m} 4\pi\epsilon_0 \text{ che da il valore del raggio indipendentemente dalla velocità dell'elettrone.}$$

Poiché h , π , e , m , ϵ_0 sono tutte costanti, le posso inglobare in un'unica costante a_0 per cui la formula sopra può essere scritta $r = n^2 a_0$ dove $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ ($5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$).

³ E' possibile ricavare anche l'energia di una determinata orbita che è data dalla somma dell'energia cinetica $\frac{1}{2}mv^2$ e

da quella potenziale $-K \frac{e^2}{r}$ cioè $E = \frac{1}{2}mv^2 - K \frac{e^2}{r}$ dove K è la costante di Coulomb che vale $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ ($8,99 \cdot 10^9$). Il

segno meno deriva dalla convenzione di porre $= 0$ l'energia posseduta dall'elettrone libero a distanza infinita dal nucleo, cioè senza attrazione coulombiana. L'energia dell'elettrone cioè assume sempre più valore negativo man mano che si avvicina al nucleo.

Matematicamente: si parte dalla condizione di equilibrio dell'elettrone $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$ ricavo v^2 e divido

entrambi i membri per r cioè $v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr}$ e lo sostituisco in $\frac{1}{2}mv^2$ ottenendo $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ che è il valore

dell'energia cinetica; il valore dell'energia potenziale è $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ per cui l'energia totale è $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ che

da $E = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$. Come si vede l'energia cinetica è giusto la metà dell'energia potenziale

Ricordando che $r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 m} 4\pi\epsilon_0$ e sostituendo ottengo $E = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}$. Poiché h , π , e , m , sono tutte

costanti, le posso inglobare in un'unica costante Z per cui la formula sopra può essere scritta $E = -\frac{1}{n^2} Z$ dove

$Z = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

solo parzialmente gli spettri degli atomi polielettronici e non spiegava perché un elettrone muovendosi su un'orbita permessa non dovesse perdere energia. Il modello infatti era basato sulle leggi della meccanica classica pur corrette con l'introduzione del concetto di quantizzazione delle energie elettroniche (Bohr) e perfezionato con la precisazione della forma e dell'andamento delle orbite (Sommerfeld).

Era necessaria una nuova meccanica che potesse sanare il contrasto insito nel dualismo tra natura ondulatoria e quella corpuscolare delle onde elettromagnetiche.

Il primo passo per risolvere il problema lo si deve a De Broglie che ebbe una grande intuizione pensando di assimilare il comportamento delle particelle materiali al comportamento del fotone o meglio se noi consideriamo l'energia del fotone noi osserviamo che $E = h\nu$ (dove h è la costante di

Plank e ν è la frequenza); sapendo che $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (dove c è la velocità della luce e λ la lunghezza

d'onda) sostituendo avrò che $E = h \frac{c}{\lambda}$; so anche però che $E = mc^2$ e quindi uguagliando avrò che

$mc^2 = h \frac{c}{\lambda}$ e dividendo per c ottengo $mc = \frac{h}{\lambda}$ (mc è la quantità di moto del fotone) ed estraendo

λ avrò $\lambda = \frac{h}{mc}$ cioè $\lambda = \frac{h}{mv}$ (c è una velocità).

De Broglie pensò che come le onde elettromagnetiche avevano una natura corpuscolare si potesse attribuire la natura ondulatoria anche alle particelle elementari.

Quindi la relazione $\lambda = \frac{h}{mv}$ la attribuì anche alle particelle materiali ad es. a una particella come

l'elettrone ma anche a corpi molto più massicci.

Quindi adesso vedremo la relazione di De Broglie per l'elettrone: la lunghezza d'onda dell'elettrone

doveva essere $\lambda = \frac{h}{mv}$ (v è la velocità dell'elettrone e m la sua massa). Questa relazione ha

significato solo per particelle con massa molto piccola, per particelle con massa grande λ diventa troppo piccola e perde di significato.

Per gli elettroni liberi (velocità di $6 \cdot 10^6$ m/s cioè 6000 km/s cioè 1/50 della velocità della luce, la

lunghezza d'onda dovrà essere $\lambda = 1,2 \cdot 10^{-10}$ m infatti: $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ js}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 6 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}} =$

$1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ cioè una lunghezza d'onda analoga a quella dei raggi x.

Quanto sopra ha anche un significato al 1° postulato di Bohr $r = \frac{nh}{2\pi mv}$. Infatti se si descrive il

comportamento dell'elettrone come un'onda esso deve essere stazionario cioè nell'orbita elettronica $2\pi r$ devono starci un numero intero di lunghezze d'onda cioè $2\pi r = n \lambda$ ⁴

Esperienze successive di diffrazione di raggi elettronici su cristalli di Nichel ottennero le stesse figure di diffrazione ottenute con i raggi x sugli stessi cristalli.

Un'altro fatto venne poi ad aggiungersi nel superamento della teoria di Bohr:

Il principio di indeterminazione di Heisenberg

⁴ $2\pi r = n \lambda$ sostituendo a λ il valore $\frac{h}{mv}$ ottengo $2\pi r = n \frac{h}{mv}$ cioè $r = \frac{nh}{2\pi mv}$ che è il 1° postulato di Bohr

Non è possibile determinare contemporaneamente e con assoluta precisione la quantità di moto (mv) e la posizione x di un elettrone. In formula l'incertezza nella determinazione della posizione di una particella per es. l'elettrone, moltiplicata per l'incertezza nella determinazione del momento è sempre $\geq \frac{h}{2\pi}$ cioè $\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$ dove Δx è l'incertezza della posizione e $\Delta(mv)$ è l'incertezza

del momento oppure si può anche scrivere $\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi m}$ per cui per una particella come l'elettrone che ha una massa molto piccola il prodotto di questi due errori è sempre grande.

Più la particella è grossa più l'errore è piccolo.

Perde quindi di significato scientifico la definizione di orbite percorse dagli elettroni del modello atomico di Bohr-Sommerfeld in cui la velocità e la posizione dell'elettrone potevano essere esattamente calcolate in ogni istante.

Serve quindi una nuova meccanica detta **meccanica ondulatoria o quantistica** per trattare con un'ottica diversa l'elettrone.

Si definisce meccanica ondulatoria o quantistica quella parte della fisica che descrive il comportamento ondulatorio delle particelle subatomiche.

I principi su cui si basa la meccanica ondulatoria o quantistica sono:

1. considerare l'elettrone come un'onda (ci si riferisce all'elettrone libero e non all'elettrone nell'atomo cioè sottoposto all'attrazione nucleare)
2. l'elettrone essendo un'onda deve ubbidire ad una equazione di propagazione

Schoedinger propose una equazione chiamata equazione d'onda o equazione di Schoedinger in cui l'elettrone nell'atomo viene descritto come un'onda.

Non ci si può più limitare al moto in una sola dimensione (x), si deve passare a tre dimensioni, per cui si deve considerare la $\Psi(x,y,z,t)$ e l'equazione di Schrödinger diviene:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial z^2} \right] + V(x,y,z) \Psi(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,y,z,t)}{\partial t}$$

Calcolando le derivate e separando le variabili si arriva a tre diverse equazioni differenziali in una sola variabile:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m_l^2 \Phi$$

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1) \Theta$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] R = l(l+1) \frac{R}{r^2}$$

l'eq. (1) ha soluzioni accettabili solo per $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3...$ (per la ciclicità dei valori di φ)

l'eq. (2) ha soluzioni accettabili solo per $l = |m_l|, |m_l|+1, |m_l|+2, |m_l|+3,...$

l'eq. (3) ha soluzioni accettabili solo per certi valori di E (che risulta quantizzata) che dipendono solo da un parametro $n = l+1, l+2, l+3, ...,$

In questa equazione compaiono delle grandezze note tipo m e la carica dell'elettrone e delle incognite Ψ (psi) funzioni d'onda ed orbitali Ψ^2 ed E l'energia totale.

Le Ψ rappresentano le soluzioni dell'equazione d'onda e rappresentano il punto di partenza per descrivere il comportamento degli elettroni. Ad ogni soluzione dell'equazione d'onda Ψ è collegato un valore dell'energia totale dell'elettrone. Una delle caratteristiche essenziali delle funzioni d'onda è che il loro quadrato Ψ^2 rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in un punto dello spazio (densità di probabilità). Quindi non si parlerà più nella meccanica ondulatoria di orbite descritte dall'elettrone ma solo di zone di probabilità di trovare l'elettrone.

Nelle espressioni matematiche delle funzioni Ψ e delle energie E compaiono dei numeri chiamati numeri quantici correlati tra di loro che caratterizzano Ψ ed E .

Tali numeri sono n, l, m, s , i quattro numeri quantici.