

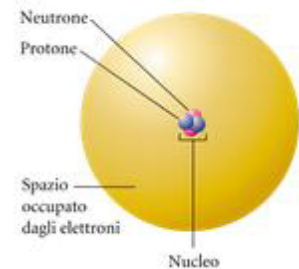
## Il modello quantomeccanico dell'atomo

La prima parte del 20esimo secolo ha portato cambiamenti che hanno rivoluzionato il modo di pensare alla realtà fisica, specialmente a livello atomico. Prima di allora, qualsiasi descrizione del comportamento della materia era di tipo deterministico; in altre parole si riteneva che l'insieme delle condizioni presenti determinasse interamente quelle future. La meccanica quantistica ha cambiato questa visione, suggerendo che per le particelle subatomiche il presente non determina completamente il futuro. Oggi la meccanica quantistica costituisce il fondamento della chimica, poiché spiega la tavola periodica e il comportamento degli elementi nel legame chimico, e fornisce le basi pratiche per un'infinità di applicazioni.

### MODELLO ATOMICO DI RUTHERFORD (Modello planetario)

Il nucleo contiene il 99,9% della massa dell'atomo e occupa un volume estremamente piccolo.

Il modello di Rutherford ha molti limiti perché non riesce a rispondere a una serie di domande: si trova infatti in contrasto con la meccanica classica (Coulomb e Newton) che non è in grado di descrivere sistemi su scala atomica.



Vi è la necessità di ricavare nuove leggi e elaborare nuovi modelli applicabili a sistemi di infinitesime dimensioni. Con la scoperta delle particelle subatomiche una nuova teoria quantomeccanica iniziò ad emergere.

Per spiegare le osservazioni che al tempo gli scienziati stavano facendo ci fu bisogno di introdurre due nuovi concetti:

- Radiazione e materia si comportano sia come onde che come particelle (dualismo onda-corpuscolo)
- L'energia è quantizzata in pacchetti chiamati fotoni

### IL GATTO DI SCHRODINGER (1935)

Nel mondo macroscopico, una particella può essere emessa o no. Nel mondo quantico, un atomo non osservato può fare entrambe le cose simultaneamente. L'assurdità di questa affermazione si risolve da sé osservando l'atomo: quando si inizia a misurare la particella emessa, la misurazione stessa costringe l'atomo in uno dei due stati.

Il fisico austriaco, nel tentativo di dimostrare che questa singolarità del mondo quantico non potesse essere trasferita al mondo macroscopico, pubblicò un articolo che conteneva un esperimento concettuale riguardante un gatto. Nell'esperimento, un gatto immaginario è messo in una camera d'acciaio che contiene atomi radioattivi. La camera è equipaggiata con un meccanismo che, in seguito all'emissione di una particella energetica da un atomo radioattivo, fa sì che un martello rompa una bottiglia contenente acido cianidrico, un veleno. Se il contenitore viene rotto, il veleno viene rilasciato e il gatto muore. Se la camera d'acciaio è chiusa, l'intero sistema rimane inosservato e l'atomo radioattivo esiste in uno stato in cui ha sia emesso sia non emesso la particella (con uguale probabilità). Quindi il gatto è sia morto che vivo. L'assurdità dell'esperimento era finalizzata a dimostrare che la stranezza del mondo quantistico non può essere trasferita al mondo macroscopico.

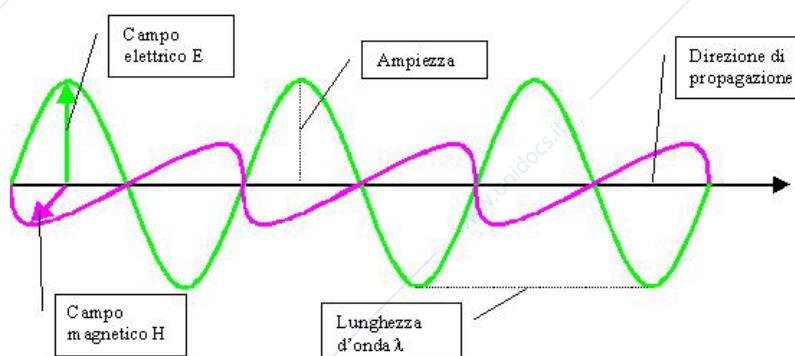
## LA NATURA DELLA LUCE

Duplice natura di particella e di onda: certe proprietà della luce sono meglio descritte se la si immagina come un'onda, mentre altre sono meglio descritte se la si pensa come una particella.

### Comportamento ondulatorio

Molta parte della teoria nasce dallo studio della luce emessa o assorbita dagli atomi.

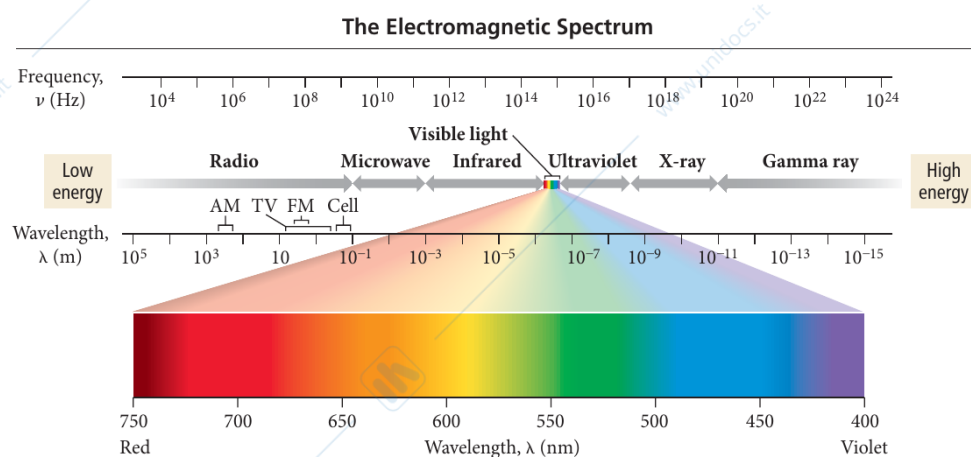
La luce (radiazioni luminose) è una radiazione elettromagnetica descritta come un'onda composta da un campo elettrico e da uno magnetico che oscillano in modo perpendicolare l'uno all'altro e che si propagano nello spazio trasportando energia. Nel vuoto queste onde si muovono alla velocità della luce  $c = 3,00 \cdot 10^8$  m/s.



Un'onda può essere descritta da:

- Lunghezza d'onda ( $\lambda$ ): distanza tra due massimi adiacenti, misurata in m
- Ampiezza: altezza del massimo
- Frequenza ( $\nu$ ): numero di cicli d'onda (creste) che passano attraverso un punto stazionario nell'unità di tempo, misurata in Hertz (Hz)

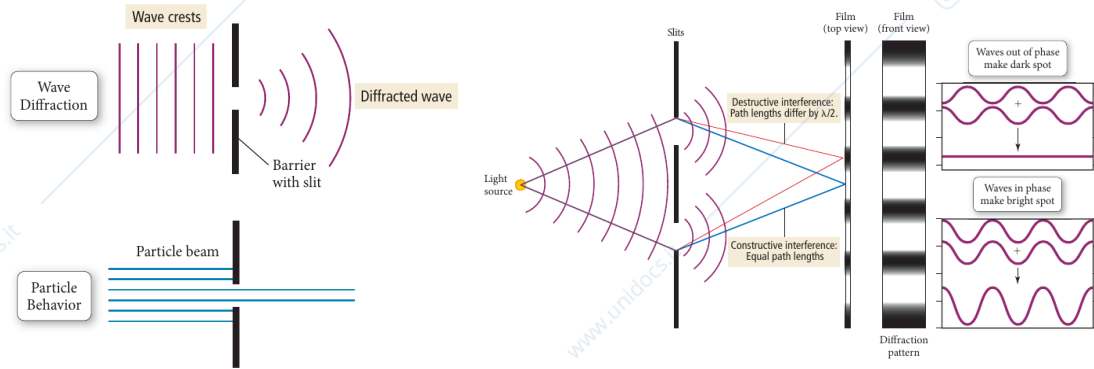
La frequenza è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda:  $\nu = \frac{c}{\lambda}$



Spettro elettromagnetico: la luce visibile rappresenta solo una piccola parte dell'intero spettro elettromagnetico, che include tutte le lunghezze d'onda delle radiazioni elettromagnetiche (750-400 nm). Secondo la teoria ondulatoria la luce è uno spettro continuo.

**Interferenza:** interazione tra onde che si possono sommare (interferenza costruttiva) o annullare (interferenza distruttiva) a seconda che siano in fase o antifase.

**Diffrazione:** fenomeno che si verifica quando un'onda incontra un ostacolo o una fenditura di dimensioni comparabili con la sua lunghezza d'onda e si piega attorno ad essa. Quando un fascio di luce attraversa due piccole fessure (separate da una distanza comparabile alla sua lunghezza d'onda) le onde risultanti dalla diffrazione interferiscono tra loro. Quello che si ottiene è un profilo di interferenza.



### Comportamento corpuscolare

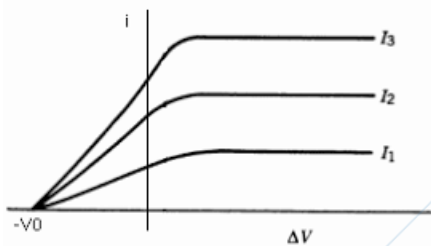
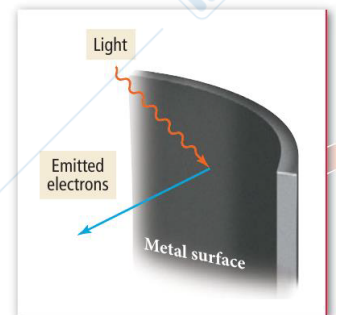
**EFFETTO FOTOELETTRICO:** fenomeno per cui molti metalli emettono elettroni quando colpiti dalla luce.

I risultati sperimentali non erano in accordo con le previsioni basate sulla teoria classica in quanto la luce utilizzata per indurre l'emissione di elettroni nell'effetto fotoelettrico presentava una frequenza di soglia, al di sotto della quale non veniva emesso alcun elettrone, indipendentemente dal tempo per il quale il metallo era esposto alla luce (si pensava che il fenomeno fosse possibile per passaggio di energia dal fascio luminoso alla lastra).

Nel 1905 Einstein propose una spiegazione audace: l'energia luminosa deve essere distribuita in pacchetti chiamati fotoni o quanti la cui quantità di energia dipende dalla frequenza  $E = \nu h$  ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J, costante di Planck). In questa prospettiva,

Einstein suggerì che la luce avesse una natura discreta, una natura corpuscolare, dove un raggio di luce non è più solo un'onda, ma una pioggia di particelle (fotoni) ognuna con energia pari a  $h\nu$ .

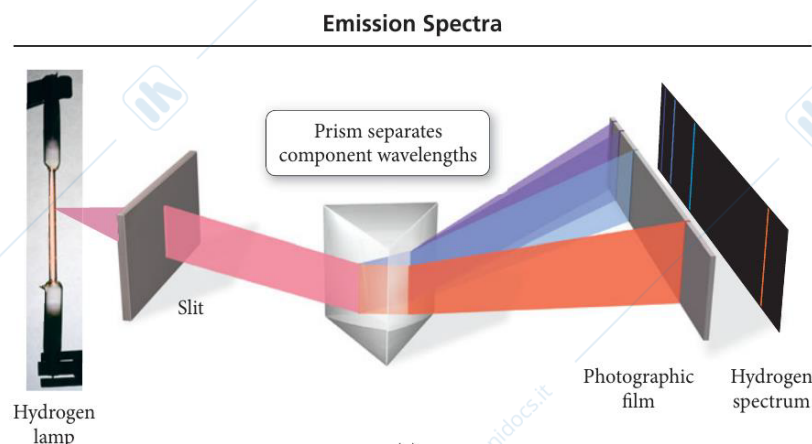
L'emissione di elettroni da parte di un metallo si verifica solo se un fotone ha un'energia sufficiente per allontanare un singolo elettrone. Aumentare l'intensità della luce semplicemente aumenta il numero di fotoni, e quindi il numero di elettroni estratti, ma non modifica la frequenza e l'energia dei singoli fotoni.



All'aumentare della frequenza della luce oltre la frequenza di soglia, l'energia in eccesso (rispetto a quella necessaria per allontanare un elettrone dal metallo) di ciascun fotone è trasferita all'elettrone sotto forma di energia cinetica (pari alla differenza tra l'energia del fotone e l'energia di legame dell'elettrone)

$$E_c = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv = h(\nu - \nu_0).$$

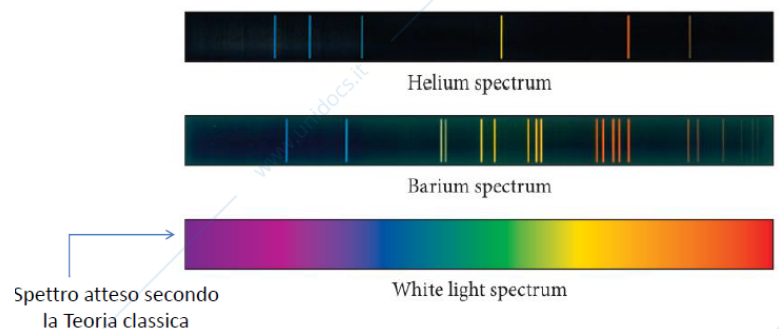
La scoperta del comportamento particellare della luce suggerì che anche la materia potesse avere una natura ondulatoria. In particolare la spettroscopia atomica (studio delle radiazioni elettromagnetiche assorbite o emesse dagli atomi) rivelò la natura ondulatoria delle particelle.



Atomi di ciascun elemento emettono una luce di colore diverso in seguito ad assorbimento di energia. Analizzando in maniera più approfondita la luce emessa da una lampada ad H, essa consiste in lunghezze d'onda specifiche che possono essere separate, facendole passare attraverso un prisma, in quello che si chiama SPETTRO DI EMISSIONE ATOMICO (per ogni elemento è sempre lo stesso, specifico, e può essere usato per identificare l'elemento).

La luce emessa dagli atomi non è continua e presenta soltanto alcune frequenze specifiche, caratteristiche per ciascun tipo di atomo. La fisica classica non era in grado di fornire una spiegazione di questo fenomeno in quanto ci si aspettava che un atomo composto da un elettrone che si muove in un'orbita attorno al nucleo emettesse uno spettro continuo di luce bianca. Inoltre, l'elettrone dovrebbe perdere energia in seguito all'emissione di luce e cadere nel nucleo.

Il matematico svedese Rydberg analizzò molti spettri atomici e sviluppò un'equazione semplice che permetteva di calcolare le lunghezze d'onda dello spettro di emissione di H. Tuttavia non spiegava perché gli spettri atomici fossero discreti, perché gli atomi fossero stabili e perché l'equazione stessa fosse valida.



### MODELLO ATOMICO DI BOHR 1913

Per spiegare gli spettri atomici, Bohr propose un modello detto planetario in cui gli elettroni si muovessero su orbite circolari (stati stazionari) intorno al nucleo a distanze specifiche e fisse dal nucleo

e con energia fissa (quantizzata) pari a  $E_n = -\frac{R_H}{n^2}$  (dove  $R_H = 2,17868 \cdot 10^{-18}$  J, costante di Rydberg).

Secondo questa teoria:

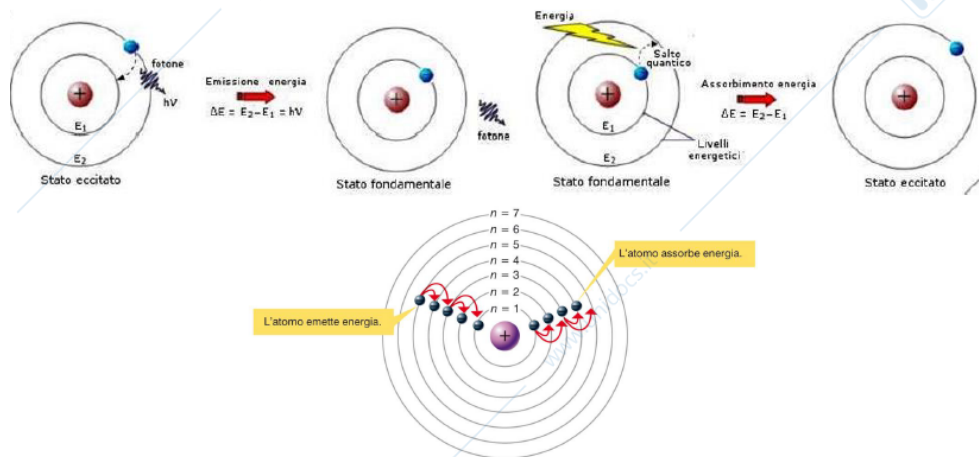
- tutti i valori permessi di energia sono negativi
- quando l'energia è pari a 0 l'elettrone è libero da interazioni con il nucleo ovvero quando è infinitamente lontano dal nucleo ( $n=\infty$ )
- Lo STATO FONDAMENTALE, ovvero l'orbita atomica a valore di energia minore, corrisponde a  $n=1$

Bohr propose anche che un elettrone orbitante attorno al nucleo non emettesse radiazione ma che l'emissione di radiazioni avvenisse solo in seguito a transizione da uno stato stazionario a un altro.

Per passare da un'orbita a un'altra a livello energetico più elevato, l'elettrone assorbe energia; per passare da un'orbita a un'altra a contenuto energetico minore, l'elettrone emette energia (un fotone).

L'energia del fotone emesso o assorbito corrisponde alla differenza di energia delle due orbite.

Ogni transizione dell'elettrone da uno stato eccitato a un livello energetico inferiore è caratterizzata da una riga nello spettro di emissione.



La SERIE DI BALMER indica le lunghezze d'onda emesse nel campo del visibile.

Limiti del modello di Bohr:

- La teoria spiega lo spettro di H e di specie idrogenoidi (con un solo elettrone) ma non spiega le lunghezze d'onda osservate in spettri di specie più complesse. Non è quindi generalizzabile.
- Cerca di applicare la meccanica classica a particelle molto piccole ma per queste è necessario ricorrere a teorie quantistiche.

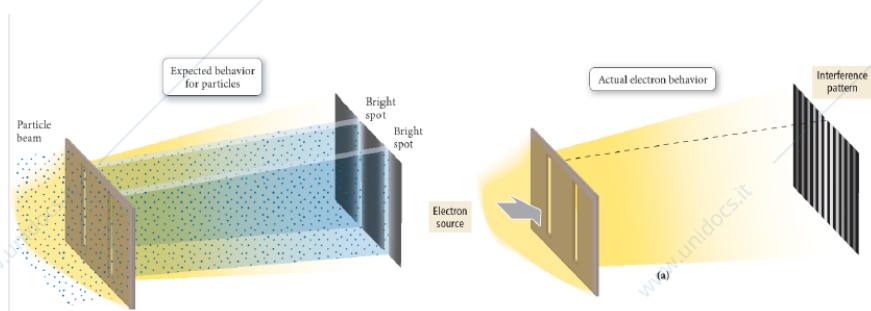
Ha il merito di introdurre solo il concetto che solo certi livelli energetici sono permessi.

#### RELAZIONE DI DE BROGLIE 1924

Ipotizzò che la doppia natura ondulatoria e corpuscolare fosse una proprietà universale della materia e che anche gli elettroni potessero avere proprietà ondulatorie.

Tale natura risulta particolarmente evidente nel fenomeno di diffrazione: se un fascio di elettroni è puntato verso due fessure molto ravvicinate, e si collocano una serie di dispositivi per il rilevamento degli elettroni dopo il loro passaggio attraverso le fessure, si può ottenere un profilo di interferenza simile a quello ottenuto negli esperimenti analoghi con la luce.

La figura di diffrazione degli elettroni non è causata da coppie di elettroni che interferiscono tra loro, ma piuttosto da singoli elettroni che interferiscono con loro stessi: la natura ondulatoria dell'elettrone è una proprietà intrinseca di ciascun singolo elettrone. Questa proprietà ondulatoria spiega l'esistenza degli stati stazionari (nel modello di Bohr) e impedisce agli elettroni di cadere nel nucleo, come previsto dalla fisica classica.



Ad ogni particella di massa  $m$  che si muove con velocità  $v$ , è associata un'onda di lunghezza  $\lambda$  tale per cui  $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$  (dove  $m \cdot v =$  quantità di moto). Si noti che la velocità di un elettrone è correlata alla sua lunghezza d'onda.

Solo quando la lunghezza d'onda è confrontabile con la dimensione atomica o nucleare, il dualismo onda-particella è importante. La teoria ha scarso significato quando si trattano oggetti macroscopici.

La prima prova sperimentale delle proprietà ondulatorie dell'elettrone fu fornita dall'esperimento di Davisson-Germer del 1927, in cui fu osservata la diffrazione di elettroni che attraversano il cristallo di un metallo.

### PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG 1927

Sebbene un elettrone possa occupare simultaneamente due stati diversi se non osservato, l'osservazione lo obbliga ad esistere in uno solo dei due stati. La natura ondulatoria e particellare dell'elettrone sono dette proprietà complementari e si escludono reciprocamente: più si conosce una, meno si conosce l'altra.

Come osservato nella relazione di De Broglie, la velocità di un elettrone è correlata alla sua natura di onda; la posizione di un elettrone, invece, è correlata alla sua natura di particella. Di conseguenza non è possibile misurare simultaneamente la sua posizione e velocità come espresso dall'equazione

Incertezza sulla posizione	Incertezza sulla velocità	
$\Delta x$	$m \Delta v$	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
$\Delta x \cdot m \Delta v \geq \frac{h}{4\pi}$		
Costante di Planck $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js		Costante di Dirac $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

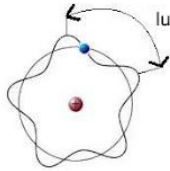
Questa idea fu recepita da Schrodinger nell'esperimento concettuale del gatto: quando osservato, il gatto o è morto o è vivo, non entrambi.

Nella meccanica quantistica, le traiettorie sono sostituite da mappe di distribuzione di probabilità: mappe statistiche che mostrano dove è probabile che un elettrone si trovi in determinate condizioni. Si parla, quindi, di probabilità di trovare un elettrone in una determinata regione dello spazio.

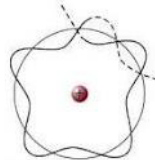


## MODELLO ATOMICO DI SCHRODINGER

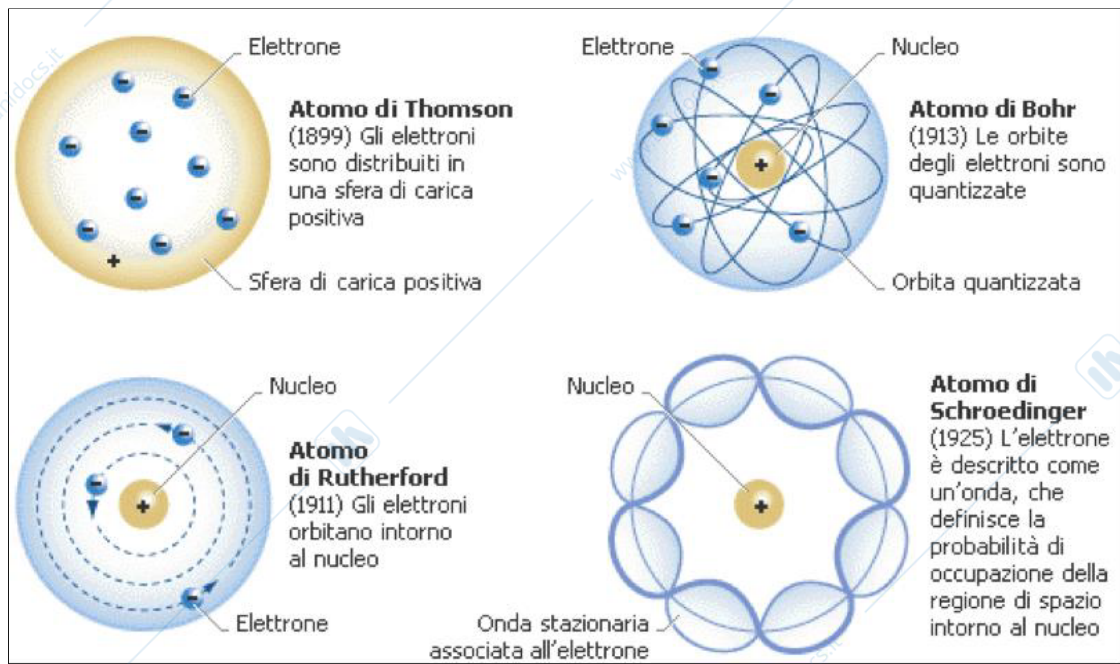
L'elettrone non cade attratto dal nucleo perchè rimane su un'orbita stazionaria (contenente un numero intero di lunghezze d'onda di De Broglie) attorno ad esso.



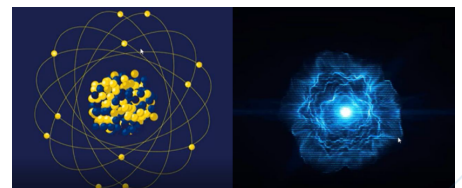
orbita stazionaria - orbita permessa:  
contiene un numero intero di lunghezze d'onda di de Broglie



orbita non stazionaria - orbita non permessa:  
l'onda di de Broglie e' fuori fase e genera interferenza distruttiva



Gli elettroni non sono particelle solide che orbitano attorno al nucleo ma sono onde che occupano certe regioni intorno al nucleo con energia quantizzata.



## EQUAZIONE DI SCHRODINGER 1926

Equazione fondamentale della meccanica ondulatoria che descrive il moto di una particella che si propaga come un'onda intorno al nucleo.

$$H\psi = E\psi$$

$H$ =operatore Hamiltoniano: operazione matematica che descrive l'E totale dell'elettrone attorno al nucleo  
 $E$ =energia dell'elettrone

$\psi$ =funzione d'onda o ORBITALE: funzione matematica che tiene conto della natura ondulatoria dell'elettrone e descrive gli stati possibili dell'elettrone. Fornisce informazioni sulla probabilità di trovare l'elettrone in un punto particolare dello spazio attorno al nucleo. È soluzione dell'equazione.

La risoluzione dell'eq di Schrodinger è possibile solo per atomi idrogenoidi, ammette soluzioni non nulle (funzioni aventi significato fisico) solo in particolari valori discreti di E (quantizzazione livelli energetici) e le corrispondenti funzioni sono chiamate autovettori/autovalori.

Più è bassa l'energia, più è stabile il livello.

Le funzioni d'onda simbolo, soluzioni dell'equazione per l'atomo di H, sono funzioni complesse in x,y,z e sono definite da specifici valori che assumono tre parametri chiamati numeri quantici.

In un determinato spazio attorno al nucleo possono esistere solo determinate funzioni d'onda simbolo o orbitali, ovvero regioni dello spazio nelle quali esiste un'elevata probabilità di trovare un elettrone, corrispondente a uno stato energetico dell'elettrone definito dai numeri quantici.

## NUMERI QUANTICI

Ogni funzione d'onda permessa, soluzione dell'equazione di Schrodinger, è caratterizzata da 4 numeri quantici e corrisponde a uno stato energetico dell'elettrone (stato stazionario o quantico).

- n: numero quantico principale

Può assumere valori interi da 0 a infinito.

Definisce il livello di energia (guscio) dell'elettrone ed è associato alla dimensione (proporzionale alla distanza dal nucleo) e energia dell'orbitale. Il numero massimo di elettroni per guscio è  $2 \cdot n^2$ .

$$E_n = -2,18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{n^2}\right)$$

- l: numero quantico secondario

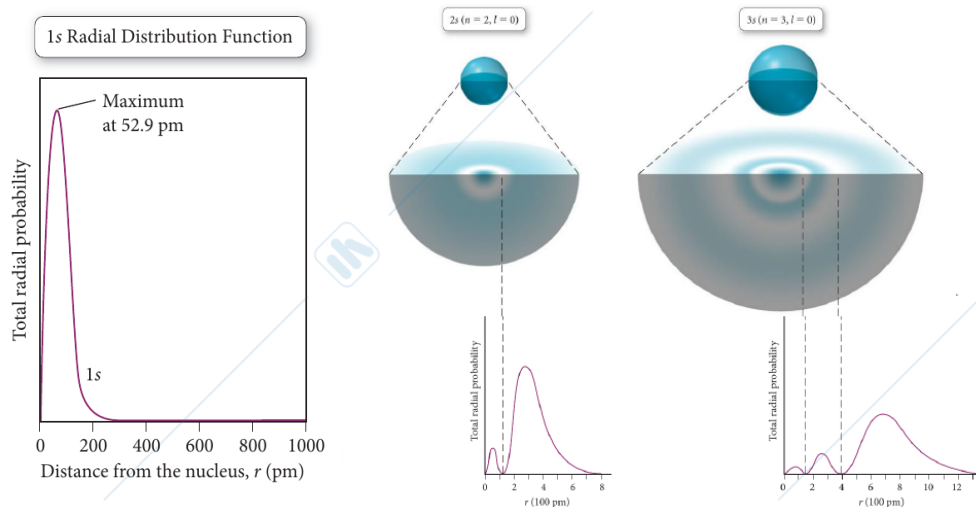
Può assumere valori da 0 a n-1.

È associato alla forma dell'orbitale: all'interno di un determinato n esistono al massimo n-1 sottolivelli di forma specifica.

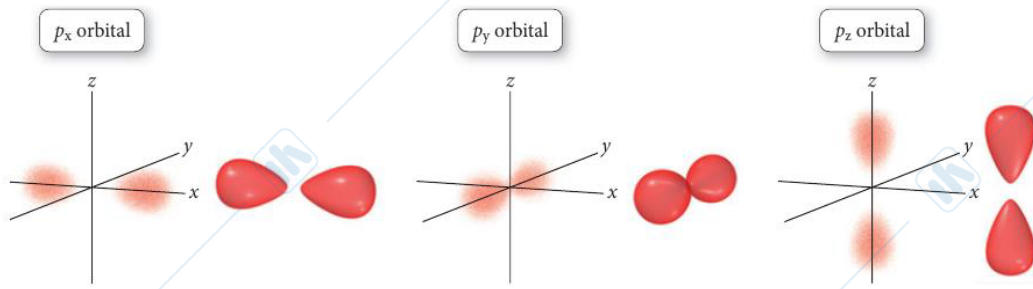
l=0 orbitale di tipo s, forma sferica

Orbitale a energia minore. Per avere un'idea più chiara della posizione più probabile dell'elettrone, si può utilizzare un grafico chiamato funzione della distribuzione radiale per l'orbitale 1s. Questa non rappresenta la densità di probabilità ad un punto r ma la probabilità totale ad un raggio r. Ha valore zero sul nucleo per poi aumentare fino ad un massimo e quindi diminuire per valori crescenti di r.

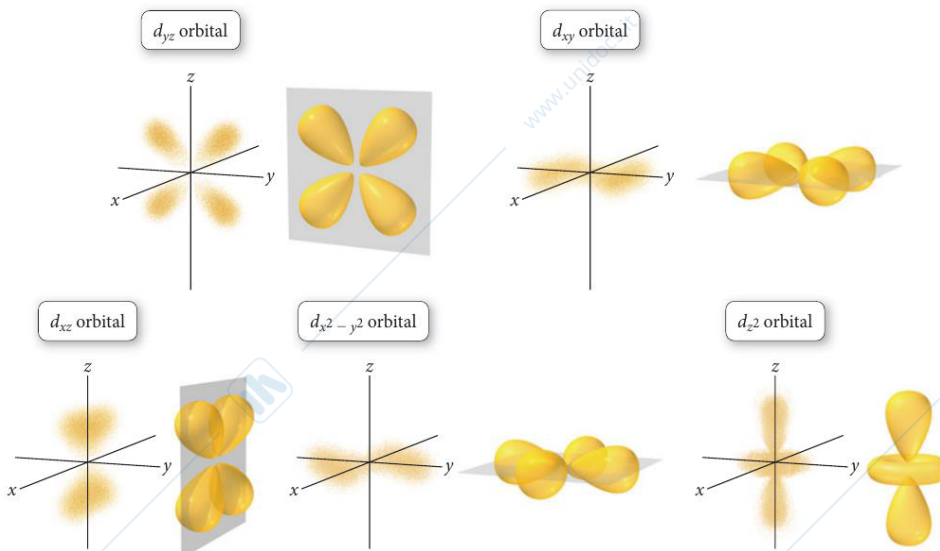
Per orbitali 2s e 3s, di dimensioni maggiori, si ha almeno un nodo (punto in cui la funzione d'onda  $\psi$  e la distribuzione radiale vanno tutte a zero, come un nodo di un'onda stazionaria generata su una corda vibrante)



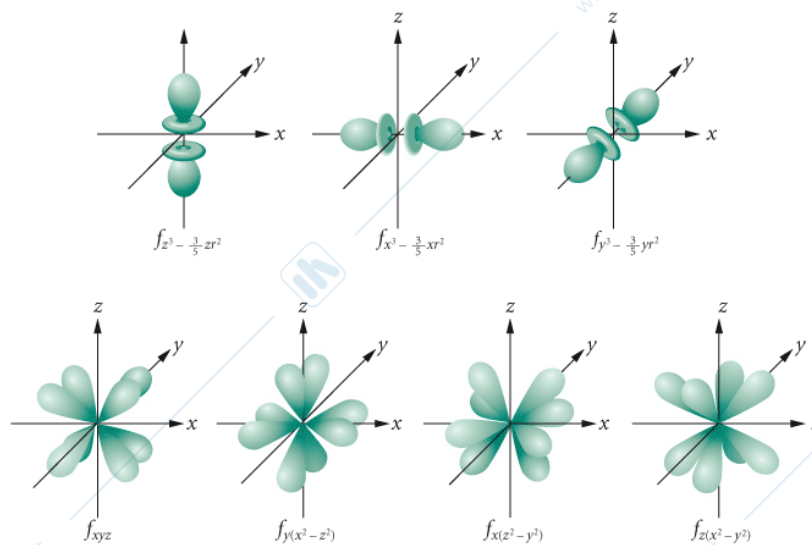
**l=1 orbitale di tipo p, forma a doppio lobo**



**l=2 orbitale di tipo d, forma a 4 lobi**



**l=3 orbitale di tipo f, forma con multipli lobi**



- $m$ : numero quantico magnetico

Può assumere valori da  $-l$  a  $l$ .

È associato all'orientazione relativa degli orbitali nello spazio. Gli orbitali di un sottolivello differiscono solo per la loro orientazione e non per l'energia.

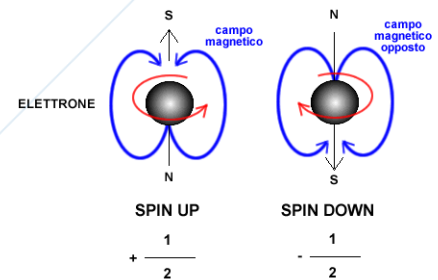
- $m_s$ : numero quantico di spin

Può assumere i valori di  $\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$ .

È associato all'orientazione dello spin elettronico all'interno dell'orbitale (up o down). Ciascun orbitale atomico può ospitare al massimo 2 elettroni, uno con spin up e uno con spin down.

Il numero quantico misura la rotazione dell'elettrone su se stesso sul proprio asse: è la quantizzazione del momento angolare intrinseco della particella lungo l'asse  $z$  e determina l'orientamento del campo magnetico della particella.

Due elettroni con lo stesso campo magnetico (spin) non possono stare sullo stesso orbitale poiché si spingerebbero a vicenda come due calamite. Viceversa, due corpi con campo magnetico opposto si attraggono l'uno verso l'altro. Quindi, possono condividere lo stesso orbitale.



**PARAMAGNETISMO:** atomi/ioni in cui vi è un elettrone spaiato sull'ultimo livello. Si manifesta con una magnetizzazione avente la stessa direzione e verso di quella associata al campo magnetico esterno applicato al materiale paramagnetico stesso.

Materiali paramagnetici mostrano un momento magnetico netto e possono essere pensati come una serie di dipoli infinitesimi reciprocamente orientati in maniera statistica in assenza di campo magnetico esterno. In presenza di campo magnetico esterno sono in grado di magnetizzarsi nella stessa direzione del campo.

**DIAMAGNETISMO:** atomi/ioni in cui non vi sono elettroni spaiati. È una proprietà presentata dalle sostanze che poste in un campo magnetico esterno di magnetizzano in senso opposto.

Quando gli elettroni hanno spin opposto gli effetti si annullano a vicenda. Le orbite elettroniche del materiale interagiscono con un campo magnetico esterno, generando un campo magnetico in direzione opposta a quella del campo esterno.

