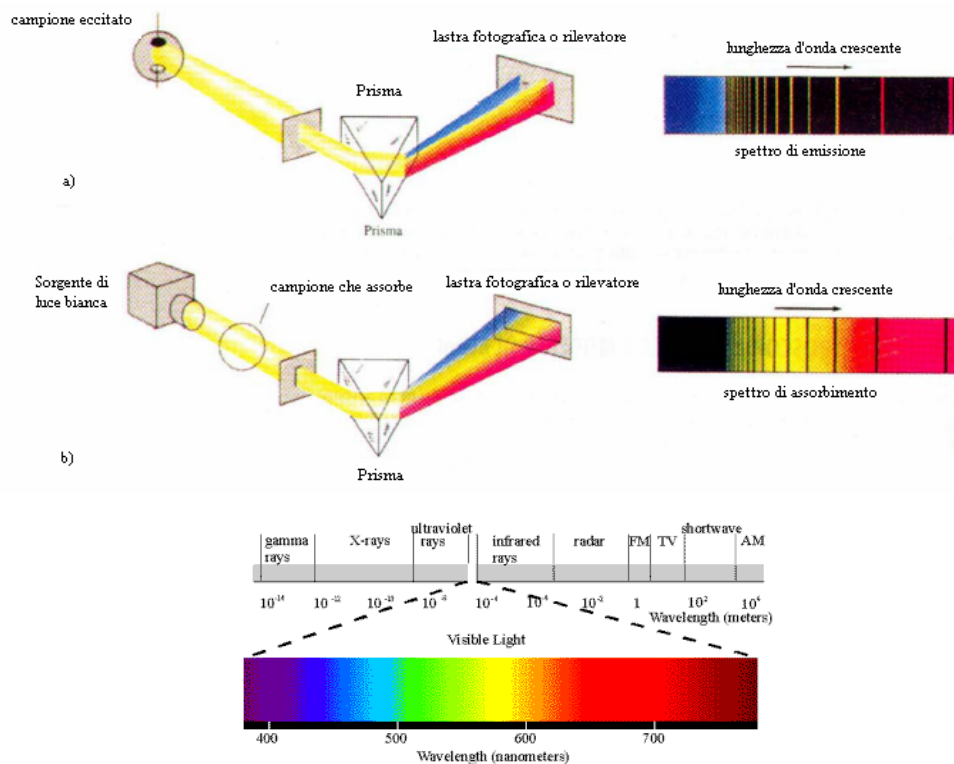


# Dall'atomo di Bohr alla costante di struttura fine

## 1. INFORMAZIONI SPETTROSCOPICHE SUGLI ATOMI

E' ben noto che ogni sostanza opportunamente eccitata emette radiazioni elettromagnetiche. Con uno spettroscopio, o strumenti analoghi, si può risolvere questa radiazione nelle sue componenti monocromatiche<sup>1</sup>, sfruttando effetti (rifrazione, diffrazione) che dipendono dalla lunghezza d'onda  $\lambda$  della radiazione. Lo spettroscopio, nel caso più semplice è costituito da una stretta fenditura attraverso la quale entra la luce, un elemento disperdente (prisma) e un rivelatore (lastra fotografica o altro). In questo modo si ottiene l'insieme delle radiazioni elettromagnetiche, che tale sorgente emette classificate secondo l'ordine crescente o decrescente della lunghezza d'onda o della frequenza, il cosiddetto spettro elettromagnetico.

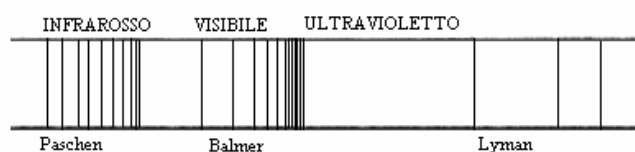


Se  $c$  è la velocità di propagazione della radiazione elettromagnetica nel vuoto, allora  $v = c / \lambda$ . Gli spettroscopisti, in genere, usano il numero d'onda  $\bar{\nu} = 2\pi/\lambda$  o anche:  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  che rappresenta il numero di onde contenute, nel vuoto, nell'unità di lunghezza.

Il più semplice spettro a righe è quello dell'atomo di idrogeno e ciò è comprensibile essendo questo l'atomo più semplice. Questo spettro è costituito da righe che giacciono, parte nella zona del visibile, parte nell'infrarosso e parte nell'ultravioletto.

<sup>1</sup> La radiazione monocromatica è costituita da onde o fotoni di una sola frequenza, quella policromatica è costituita da onde o fotoni di diverse frequenze

In scala di frequenza



Si nota facilmente che queste righe appaiono naturalmente raggruppate in serie e presentano, all'interno di ciascuna serie, una differenza in frequenza via via decrescente all'aumentare della frequenza ed una tendenza a convergere ad un dato limite, evidente soprattutto nella regione del visibile che fu la prima ad essere scoperta. Nel 1885, un insegnante svizzero, Balmer trovò una semplice formula empirica per calcolare la posizione delle righe spettrali dello spettro di emissione dell'idrogeno nella zona del visibile:

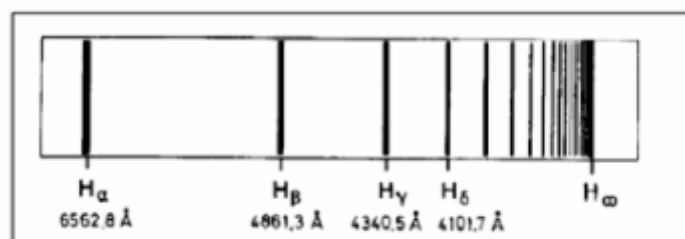
$$\lambda = \lambda_c \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (1.1)$$

dove  $n = 3, 4, 5, \dots$  e  $\lambda_c = \text{cost} = 3645.6 \text{ \AA}$ .

Nel 1890 Rydberg, con l'aiuto di Walter Ritz, ottenne un'espressione più generale per l'inverso della lunghezza d'onda; infatti:  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{\lambda_c} \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$  o anche :

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.2)$$

con  $R_H = 109677.76 \text{ cm}^{-1}$  (**costante di Rydberg**).



$n$	$\lambda_{\text{rit}} [\text{\AA}]$	$\bar{\nu}_{\text{rit}} [\text{cm}^{-1}]$	$R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$
H $_{\alpha}$ 3	6562.79	15233.21	15233.00
H $_{\beta}$ 4	4861.33	20564.77	20564.55
H $_{\gamma}$ 5	4340.46	23032.54	23032.29
H $_{\delta}$ 6	4101.73	24373.07	24372.80
H $_{\epsilon}$ 7	3970.07	25181.33	25181.08
H $_{\zeta}$ 8	3889.06	25705.84	25705.68

La (1.1) prevede un addensamento delle righe per  $\lambda$  corte, ciò è confermato dagli spettri sperimentali nei quali vennero successivamente scoperte e risolte altre righe, nelle posizioni previste dalla (1.1), sempre più addensate verso un limite di convergenza corrispondente alla costante  $\lambda_c$  che compare nella formula di Balmer .  $\bar{\nu} \rightarrow \bar{\nu}_c = R_H / 4 = \frac{1}{\lambda_c}$

In seguito vennero scoperte altre serie di righe nello spettro dell'idrogeno e ci si accorse che anche tra le righe di ciascuna di queste serie sussisteva una relazione analoga alla (1.2), vale a dire

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.3)$$

con  $n, m$  numeri interi e tale che  $n > m$ .

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

Il fatto che una formula così semplice come la (1.3) riproduca con tanta precisione tutto lo spettro osservato dell'idrogeno non può essere considerato accidentale ma induce a pensare che la (1.3), trovata empiricamente, abbia un significato e rappresenti una fondamentale indicazione sulla strada da seguire per comprendere la struttura atomica.

I tentativi di riprodurre questa formula con diversi modelli atomici non ebbero tuttavia, per molto tempo, successo. D'altra parte si trovava che formule analoghe alla (1.3) riproducevano i dati sperimentali degli spettri di altri elementi più pesanti dell'idrogeno. Per esempio si scoprì che spettri molto simili a quelli dell'idrogeno erano emessi dagli atomi degli elementi leggeri, che avessero perso tutti gli elettroni tranne uno, come:  $He^+, Li^{++}, Be^{+++}, B^{++++}$ . Questi ioni costituiti da un nucleo e da un solo elettrone, hanno una struttura analoga a quella dell'atomo di idrogeno, da cui differiscono solo per la massa e la carica del nucleo e si chiamano "atomi idrogenoidi"

Per la serie di righe dei loro spettri fu trovata la formula:

$$\bar{\nu} = R_I Z^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4)$$

Che differisce dalla (1.3) essenzialmente<sup>2</sup> per il fattore  $Z^2$ . Per esempio l'  $He^+$ , emette una serie, detta di *Pickering* descritta da

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

e che giace nella regione del visibile.

Questa serie fu osservata per la prima volta nello spettro di emissione di una stella ed attribuita all'idrogeno (le sue righe "pari", con  $n$  pari, coincidono infatti con quelle di Balmer).

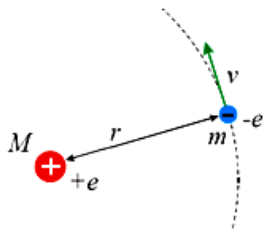
Anche negli spettri di altri elementi si riscontrano regolarità analoghe a quelle trovate nello spettro dell'idrogeno e degli atomi idrogenoidi.

<sup>2</sup> Il valore della costante  $R_I$  dipende dallo ione considerato ma è sempre molto vicino a  $R_H$ . Questa differenza trova un'adeguata spiegazione in un effetto dovuto alle diverse masse dei nuclei.

## 2. IL MODELLO ATOMICO DI BOHR

La relazione fondamentale tra i “termini spettroscopici” di un atomo e la sua struttura fu messa particolarmente in luce da Bohr che riuscì ad inquadrare i risultati sperimentali della spettroscopia in uno schema generale che estendeva al livello atomico il concetto di quantizzazione introdotto da Planck ed Einstein e che va ora sotto il nome, assieme ai successivi sviluppi ad opera di Sommerfeld, di “vecchia teoria dei quanti”.

$Z = 1$   
 $M =$  massa del nucleo  
 $m =$  massa dell'elettrone  
 $v =$  velocità dell'elettrone  
 $r =$  distanza nucleo-elettrone



Bohr fornì le prime basi teoriche di un modello atomico ipotizzando che l'unico elettrone dell'atomo di idrogeno si muovesse sotto l'influenza dell'attrazione coulombiana verso il nucleo positivo secondo la meccanica classica, che prevede orbite circolari o ellittiche con il centro

della forza localizzato in un fuoco, come nel moto dei pianeti intorno al sole. Per semplicità egli scelse un'orbita circolare. Si tratta di un modello approssimato (semiclassico), che tuttavia è appropriato per fornire le energie dell'atomo di idrogeno corrette, che si otterrebbero da uno studio quantistico. Infatti la meccanica appropriata per gli stati degli atomi non è quella classica, ma quella quantistica. Sebbene si ottenga una stabilità meccanica poiché la forza attrattiva di Coulomb rappresenta la forza centripeta necessaria affinché l'elettrone resti in orbita, tale atomo è elettricamente instabile secondo la teoria classica, poiché l'elettrone nel suo moto circolare è soggetto ad accelerazione e, quindi, deve irraggiare energia elettromagnetica con una frequenza uguale a quella del suo moto: secondo la teoria elettromagnetica classica un tale atomo dovrebbe rapidamente collassare, con l'elettrone che con moto a spirale cade sul nucleo emettendo la propria energia.

Bohr “risolse” questa difficoltà abbandonando l'elettrodinamica classica fino al punto da assumere che, per raggi dell'ordine delle dimensioni atomiche, gli elettroni possono orbitare su traiettorie circolari, dette *stati stazionari*, senza emettere continuamente radiazione. L'atomo irraggia solo quando l'elettrone in qualche modo effettua una transizione da uno stato stazionario ad un altro. Dato che la massa del protone è circa 1840 volte superiore a quella dell'elettrone e che la forza di attrazione dipende dall'inverso del quadrato della distanza (campo centrale), si può ritenere che il protone resti fermo nel moto e che l'elettrone ruoti attorno ad esso su orbite circolari: ogni orbita corrisponde a una diversa energia dell'elettrone. Essendo il moto confinato, le energie sono negative e l'orbita più interna risulta essere quella ad energia più bassa. Essa rappresenta lo stato fondamentale del sistema. Le altre orbite rappresentano stati eccitati. L'eccitazione dell'elettrone, da parte di un fotone di energia opportuna, causa la transizione al primo stato eccitato (seconda orbita). In questo processo il fotone viene assorbito e la sua energia è acquistata dall'elettrone che effettua la

transizione. Il processo di diseccitazione dell'atomo avviene nella transizione da un'orbita esterna allo stato fondamentale: in questo caso l'energia dell'atomo diminuisce e viene ceduta a un fotone, che si genera nella transizione. Si ha così il processo di emissione di radiazione.

I primi lavori di Bohr sull'atomo di idrogeno, costituito da un elettrone in rotazione attorno ad una carica positiva, risalgono al 1913 e sono sostanzialmente basati sui seguenti postulati:

- 1) Un atomo non può assumere tutti i valori classicamente possibili per l'energia, ma solo certi valori discreti e con  $E_1, E_2, \dots, E_n$  caratteristici dell'atomo stesso.
- 2) Gli stati corrispondenti a queste energie permesse sono stazionari, cioè, quando l'atomo si trova in uno di questi, non avviene emissione o assorbimento di radiazione elettromagnetica.
- 3) L'emissione o l'assorbimento della radiazione avviene quando l'atomo effettua una transizione da uno stato stazionario a un altro. In questi casi vengono emessi (o assorbiti) fotoni<sup>3</sup> di energia  $h\nu$  uguale alla differenza fra le energie degli stati tra i quali avviene la transizione

$$h\nu = E_n - E_m \quad (2.1)$$

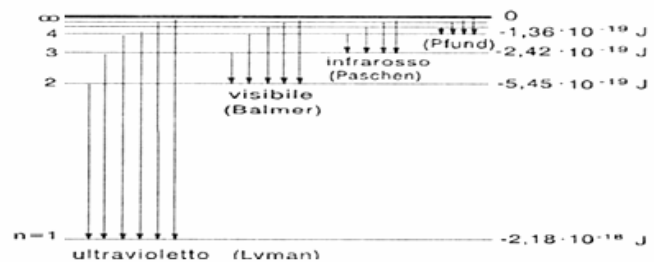
- 4) Sussiste il *principio di corrispondenza*, cioè la teoria quantistica fornisce gli stessi risultati (numerici) di quella classica, nel limite in cui questa è corretta, per es. i sistemi macroscopici. Come si vedrà quest'ultimo postulato è equivalente ad una *regola di quantizzazione* (è questa che figura oggi nei libri di testo) che permette il calcolo dei valori quantizzati dell'energia degli stati atomici stazionari.

Se si esamina la formula di Balmer-Rydberg per le righe dello spettro dell'atomo di idrogeno alla luce dei primi due postulati di Bohr, si possono facilmente identificare i valori delle energie degli stati atomici con quelli dei termini spettrali moltiplicati per  $hc$ . Moltiplicando, infatti, la (1.3) per  $hc$

si ottiene  $h\nu = R_H hc \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ . Confrontando la (2.1) e quest'ultima equazione si ricava che:

$$E_n = -\frac{R_H hc}{n^2} \equiv -\tau_n hc \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.2)$$

Il segno meno sta a significare che il sistema atomico si trova in uno *stato legato* (di energia totale negativa)<sup>4</sup>. Gli stati stazionari dell'atomo d'idrogeno si possono quindi rappresentare con il diagramma illustrato nella figura: i segmenti indicano livelli energetici corrispondenti, cioè i

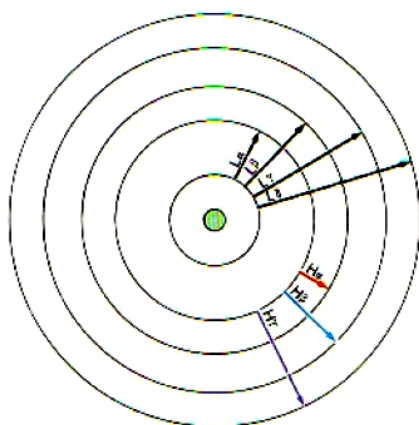


<sup>3</sup> Dal punto di vista corpuscolare, la radiazione e.m. è costituita da un insieme di pacchetti di energia detti **quanti** o **fotoni**, che si muovono alla velocità della luce. L'energia trasportata da ciascun fotone dipende dalla frequenza della radiazione secondo la relazione di Planck:  $E = h\nu$  ( $h =$  costante di Planck  $= 6,626 \cdot 10^{-34}$  J/s). L'energia associata ad un fascio di  $n$  fotoni ( $n$  è legato all'intensità del fascio) di frequenza  $\nu$  ( $E = nh\nu$ ) non è una grandezza continua, ma discreta (può essere soltanto un multiplo intero della quantità  $h\nu$ ).

<sup>4</sup> E' necessario fornire l'energia  $W = -E$  per liberare l'elettrone dall'atomo.

valori di  $E_n$ . Si può notare che per grandi valori di  $n$ , i livelli energetici si addensano fino a costituire quasi un continuo. Il limite classico (energia non quantizzata) è quindi raggruppato per  $n \rightarrow \infty$ . Sulla base dello schema dei livelli, è facile spiegare il raggruppamento in serie delle righe dello spettro di emissione dell'atomo di idrogeno. Le righe di una serie corrispondono a radiazioni emesse da transizioni ad un medesimo stato finale (di energia  $E_m$ ) a partire da stati di energia maggiore  $E_n > E_m$ . Così la serie di Lyman è relativa a transizioni allo stato di energia  $E_1$  (stato fondamentale)<sup>5</sup>, quella di Balmer a transizioni allo stato di energia  $E_2$  (primo stato eccitato) e così via. Sono possibili transizioni tra tutti i livelli. Se per esempio si considerano le transizioni che partono dallo stato più basso si ha una serie di eccitazioni (osservabili in assorbimento come righe scure) della serie di Lyman. Ogni singola eccitazione viene indicata con un pedice greco.

$$L_\alpha = E_2 - E_1 \qquad L_\beta = E_3 - E_1 \qquad L_\gamma = E_4 - E_1$$



Se, anziché partire dallo stato fondamentale, si eccita l'atomo partendo dal primo stato eccitato, si ottengono le transizioni

$$H_\alpha = E_3 - E_2 \qquad H_\beta = E_4 - E_2 \qquad H_\gamma = E_5 - E_2$$

Si forma così la serie di Balmer, le cui prime righe sono osservabili facilmente in emissione perché cadono nell'intervallo della luce visibile.

Le stesse transizioni hanno luogo se l'atomo anziché assorbire energia, la cede diseccitandosi, cioè passando dagli stati più esterni a quelli più interni.

L'uso dei primi tre postulati di Bohr ha permesso di mettere in relazione i termini spettrali sperimentali con i livelli energetici. L'applicazione del quarto postulato porterà a determinare in modo indipendente da risultati sperimentali un'espressione della costante di Rydberg  $R_H$ , in termini di altre costanti fondamentali, in grado di riprodurre il valore sperimentale  $R_H = 109677.76 \text{ cm}^{-1}$ .

In questo successo risiede essenzialmente la giustificazione della validità dei postulati di Bohr.

Come già osservato, il limite classico delle formule quantistiche si ha per  $n \rightarrow \infty$ . In queste condizioni si può descrivere in termini classici il moto dell'elettrone attorno al nucleo, supponendo che avvenga su una circonferenza di raggio  $r$ . È possibile calcolare la frequenza di questo movimento e metterla in relazione con l'energia totale del sistema. La frequenza così calcolata è anche, secondo la teoria classica, quella  $\nu_{cl}$  della radiazione elettromagnetica emessa dalla carica accelerata. Secondo il 3° postulato di Bohr, l'elettrone di un atomo compie una transizione da un livello di energia superiore  $E_n$ , ad uno di energia inferiore  $E_m$ , emettendo l'energia  $h\nu = E_n - E_m$ .

<sup>5</sup> È interessante notare che questa serie è stata scoperta dopo lo sviluppo della teoria di Bohr.

Per alti numeri quantici  $n$ , i livelli energetici sono comunque così vicini in energia che i fotoni emessi in queste transizioni hanno frequenze molto vicine a quelli emessi nella transizione  $E_n \rightarrow E_{m=n-1}$ . Si può quindi usare la formula quantistica (2.1) con  $m = n-1$  e  $n \rightarrow \infty$  per descrivere la formula quantistica per la frequenza  $\nu_{qu}$  della radiazione emessa.

Per  $m = n-1$  la formula quantistica  $h\nu = R_H hc \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$  per la frequenza dà:

$$\nu_{qu} = R_H c \left( \frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H c \frac{2n-1}{n^2(n-1)^2}$$

Da cui per valori elevati di  $n$ , si può anche scrivere

$$\nu_{qu} = \frac{2R_H c}{n^3}$$

Ma  $E_n = -\frac{R_H hc}{n^2} \equiv -\tau_n hc$ , pertanto  $\nu_{qu} = \frac{2R_H c}{(R_H hc)^{3/2}} |E|^{3/2} = 2\sqrt{\frac{|E|^3}{h^3 c R_H}}$ . (2.3)

Per il principio di corrispondenza si potrà identificare questa espressione con quella classica trovando così una determinazione teorica per la costante di Rydberg. Per calcolare la frequenza in termini classici, si osserva che: in un atomo di idrogeno (1 e<sup>-</sup> ed 1 p<sup>+</sup>), l'elettrone è soggetto all'interazione coulombiana con il nucleo, descritta dalla forza di Coulomb<sup>6</sup>.

$$F = k \frac{e^2}{r^2} \quad (\text{con } k=1/4\pi\epsilon_0) \quad (2.4)$$

Dalla legge fondamentale della dinamica si deriva che, essendo l'accelerazione centripeta

$$a_c = V^2 / r, \text{ allora è } \frac{mV^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \text{ da cui}$$

$$V = e\sqrt{\frac{k}{mr}}. \quad (2.5)$$

L'energia totale del sistema è pari alla somma dell'energia cinetica e potenziale:

$$E(r) = \frac{1}{2}mV^2 - k\frac{e^2}{r} = -k\frac{e^2}{2r} \quad \text{per} \quad \begin{array}{ll} r \rightarrow \infty & E_{Tot} \rightarrow 0 \\ r \rightarrow 0 & E_{tot} \rightarrow -\infty \end{array}$$

Da cui risulta che il raggio è:  $r = k \frac{e^2}{2|E|}$  (2.6)

La frequenza in un moto circolare uniforme è data  $\nu_{cl} = \omega / 2\pi$  con  $\omega = V / r$ . Per la (2.5) e la (2.6) si ha perciò:

---

<sup>6</sup> Si adotterà la notazione  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  ( $\epsilon_0$  = costante dielettrica del vuoto)

$$v_{cl} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{mr^3}} = \frac{1}{\pi e^2} \sqrt{\frac{2}{mk^2}} |E|^3 \quad (2.7)$$

Eguagliando le due espressioni (2.7) e (2.3) per le due frequenze, quantica e classica, e quadrando si ottiene così la formula

$$R_H = \frac{2k^2 \pi^2 e^4 m}{h^3 c} \quad (2.8)$$

Essendo  $k = 1 / 4\pi\epsilon_0$  si ottiene

$$R_H = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0 h^3 c}$$

in cui inserendo i valori delle costanti universali si trova proprio il valore praticamente uguale a quello sperimentale  $R_H = 109677.76 \text{ cm}^{-1}$ . La formula  $E_n = -\frac{R_H hc}{n^2} \equiv -\tau_n hc$  per i livelli energetici diventa, quindi, in forza della (2.8),

$$E_n = -\frac{R_H hc}{n^2} = -\left(\frac{2k^2 \pi^2 e^4 m}{h^2}\right) \frac{1}{n^2} = -E_0 \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2.9)$$

dove il termine tra parentesi  $E_0$  rappresenta la costante di Rydberg espressa in energia che vale 13.6eV. Tale relazione costituisce il risultato fondamentale dell'applicazione dei postulati di Bohr. A questo punto la formula per ricavare lo spettro dell'idrogeno si ottiene combinando tale equazione con la terza ipotesi di Bohr: indicati con  $n_1$  ed  $n_2$  due possibili valori di  $n$  e con  $E_1$  ed  $E_2$  le energie corrispondenti a tali valori avremo che:

$$E_1 = -\frac{R}{n_1^2} \quad E_2 = -\frac{R}{n_2^2}$$

Combinando questi due valori con la condizione sulla frequenza introdotta da Bohr otteniamo che per un elettrone che compie una transizione da uno stato ad energia  $E_2$  ad un altro con energia  $E_1$  la frequenza della radiazione emessa o assorbita è data da:

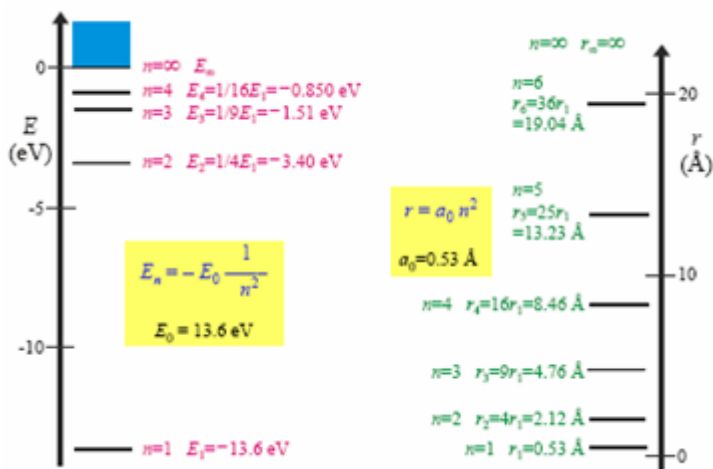
$$v = \frac{\Delta E}{h} = \frac{|E_2 - E_1|}{h} = \frac{R}{h} \left| \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right|$$

Per applicare i risultati precedentemente ricavati al caso macroscopico, Bohr ipotizzò che negli stati atomici stazionari gli elettroni obbediscono alle leggi della meccanica classica. Dalla (2.6) e (2.9) si trova che i raggi delle orbite corrispondenti agli stati di energia  $E_n$  dell'atomo di idrogeno sono quantizzati secondo la formula

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{4k\pi^2 m e^2} = \frac{n^2 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$$



dove si è posto  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Quindi  $r_n = n^2 \left( \frac{\hbar^2}{kme^2} \right) = r_1 \cdot n^2$  (2.10)



Da questa relazione risulta che all'elettrone sono permesse solo determinate orbite, che dipendono dal valore del numero quantico principale. In particolare per  $n=1$ ,  $r$  assume il valore di  $r_1 = a_0 = 0.529 \text{ Å}$  è il raggio dell'orbita corrispondente allo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. (r aumenta all'aumentare di  $n$  numero quantico principale con progressione geometrica)

Anche i determinati valori dell'energia

dipendono dal valore del numero quantico principale  $n$ . E' possibile inoltre calcolare la velocità dell'elettrone nelle orbite circolari, partendo dalla (2.5) e dalla (2.10), ottenendo così anche la quantizzazione della velocità secondo la formula

$$V_n = \frac{e^2 k}{n\hbar}$$

Essendo in uno stato stazionario, quantizzati sia il raggio dell'orbita che la velocità con cui essa viene percorsa è evidentemente quantizzato anche il momento angolare  $L = m V r$ .

In corrispondenza dello stato quantico  $n$  si ha:

$$L_n = m V_n r_n = m \cdot \frac{e^2 k}{n\hbar} \cdot n^2 \cdot \left( \frac{\hbar^2}{kme^2} \right) = n\hbar \quad (2.11)$$

Negli stati stazionari dell'atomo di idrogeno il momento angolare dell'elettrone ha quindi un valore multiplo intero di  $\hbar$ . La relazione (2.11) è particolarmente semplice e, nella maggior parte dei libri di testo, in molte esposizioni del modello di Bohr, viene presa come *regola di quantizzazione* al posto del quarto postulato riguardo il *principio di corrispondenza*.<sup>7</sup>

<sup>8</sup> Se l'atomo di idrogeno venisse trattato così come venne fatto nel primissimo lavoro di Bohr, la trattazione assumerebbe un grande valore didattico: in un unico contesto si sintetizzano molti argomenti incontrati in precedenza, (moto circolare, legge di Coulomb, ecc.) offrendo una comprensione più sicura dei concetti base, e si muovono i primi passi verso contenuti nuovi (il principio di corrispondenza, i livelli discreti di energia, ecc.) che si riveleranno fondamentali per lo studio della teoria quantistica. L'analisi è limitata alle orbite circolari e la necessaria regola di quantizzazione non è ottenuta attraverso una quantizzazione arbitraria del momento angolare (trattazioni di questo genere per studenti ad un livello introduttivo potrebbero risultare incomprensibili), ma attraverso l'applicazione del principio di corrispondenza che, pur essendo algebricamente più complesso, è molto più ragionevole e comprensibile per gli alunni. Purtroppo, però, molte recenti versioni dei libri indeboliscono la trattazione riducendone in contenuto fisico, impatto e comprensibilità.

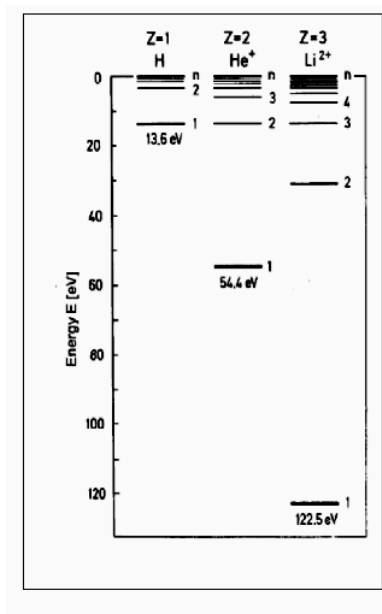
I risultati del modello di Bohr possono essere facilmente estesi anche agli atomi idrogenoidi  $He^+$ ,  $Li^{++}$ ,  $Be^{+++}$ ,  $B^{++++}$ . Basta infatti sostituire  $Ze^2$  ad  $e^2$ , dove  $Z$  è il numero atomico dell'elemento considerato.

$$r_n = \frac{n^2 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mZe^2} \quad E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{hc} (E_{n_1} - E_{n_2}) = \frac{Z^2 e^4 m}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3} \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Si verifica così facilmente che le grandezze relative agli atomi idrogenoidi (I) sono legate a quelle dell'atomo di idrogeno (H) dalle relazioni

$$E_n^I = Z^2 E_n^H \quad r_n^I = \frac{r_n^H}{Z} \quad V_n^I = Z V_n^H \quad (3.1)$$



Livelli energetico dell'atomo di idrogeno ( $Z=1$ ) e di alcuni atomi idrogenoidi quali l' $He^+$  ( $Z=2$ ) e il  $Li^{2+}$  ( $Z=3$ ).

La prima delle (3.1) è in accordo coi risultati spettroscopici espressi dalla (1.4). Per le (3.1) è  $L_n^I = L_n^H = n\hbar$  la cui validità implica che la condizione di quantizzazione del momento angolare sussiste per tutti i sistemi idrogenoidi.

La constatazione di questo risultato ebbe una notevole importanza nello sviluppo della teoria quantistica in quanto suggerì che tale quantizzazione  $L = n\hbar$ , non contenente le costanti  $m$  ed  $e$ , ma solo  $\hbar$ , avesse una validità generale per le forze centrali. Si aprì così la strada alle condizioni generali di quantizzazione di Sommerfeld-Wilson

Nel 1914 l'esperimento di Franck-Hertz<sup>8</sup>, fugò tutti i dubbi sulla quantizzazione dell'energia degli atomi, ma, nonostante questi successi ed i perfezionamenti di Sommerfeld e Wilson, il modello atomico di Bohr si rivelò inadatto a rappresentare tutti i dati sperimentali inerenti al comportamento spettroscopico degli atomi più complessi. Il modello non è in grado di interpretare alcuni sdoppiamenti nelle righe di spettri di emissione di atomi plurielettronici, a iniziare dall'elio. Si presuppone inoltre che gli elettroni si muovano su orbite determinate e con velocità definite, tali che si possa prevedere con esattezza la posizione futura dell'elettrone nota la sua posizione in un determinato momento. Affinché ciò abbia un senso fisico reale occorre che velocità e posizione dell'elettrone siano, almeno in teoria, sperimentalmente osservabili e determinabili con sufficiente precisione. Ciò senza contare che esso è in un certo senso viziato alla base da un difetto di origine: quello di prendere le mosse dalle leggi fondamentali della meccanica classica, innestando però su di esse alcune ipotesi quantistiche che a tali leggi sono totalmente estranee e con loro in contrasto.

Secondo Heisenberg la teoria di Bohr cadde perché le idee fondamentali su cui è basata (il modello orbitale, la validità delle leggi classiche di moto) non possono essere controllate. La teoria si muove in una regione di là dell'esperienza, su postulati *controintuitivi*, e, costruita su un fondamento di ipotesi che non possono essere provate sperimentalmente, fallisce in parte in quelle conseguenze che possono essere sottoposte alla prova dell'esperienza. Se si vuole costruire una meccanica atomica logicamente coerente, non si devono introdurre nella teoria se non quelle entità che sono fisicamente osservabili: non, per es. l'orbita di un elettrone, ma solo le frequenze e le intensità della luce emessa dall'atomo, essendo queste osservabili. Partendo da questo requisito Heisenberg formulò i principi fondamentali di una teoria, poi sviluppata da lui stesso, da Bohr e da Jordan, 1925, la cosiddetta meccanica matriciale che, intesa a sostituire la meccanica atomica di Bohr, colse brillanti successi in tutte le applicazioni.

### 3. DA BOHR A SOMMERFELD

Il perfezionamento del modello di Bohr, proposto da Sommerfeld e Wilson, contiene tuttavia un aspetto fondamentale per lo sviluppo di una teoria quantistica dell'atomo, cioè la valutazione degli effetti relativistici. In particolare, Sommerfeld, valutando il rapporto tra la velocità dell'elettrone sulla prima orbita dell'atomo di Bohr ( $v_1$ ) e la velocità della luce nel vuoto introdusse la COSTANTE DI STRUTTURA FINE definita come:

---

<sup>8</sup> In cui un catodo riscaldato C vengono emessi elettroni di bassa energia che vengono accelerati verso l'anodo A da una differenza di potenziale  $V_0$ . Alcuni elettroni attraversano la griglia e proseguono verso il raccoglitore R, dove arrivano solo se la loro energia cinetica è sufficiente a vincere un leggero potenziale frenante  $V_1$  applicato tra R e A. Il tubo viene riempito da vapori della sostanza che si vuole studiare. L'esperimento consiste nel misurare la corrente che arriva in R al variare della differenza di potenziale  $V_0$ . I primi esperimenti vennero compiuti con vapori di Hg, Franck ed Hertz osservarono che quando l'energia degli elettroni è inferiore a 4,9 eV non si osservava irraggiamento da parte del mercurio mentre appena l'energia risultava al di sopra di tale soglia si osserva una sola linea spettrale corrispondente a 4,9 eV. Dunque come aveva supposto Bohr anche l'energia degli atomi è quantizzata.

$$\alpha = \frac{v_1}{c} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} = 7.297 \times 10^{-3} \cong \frac{1}{137} \quad (3.1)$$

Questa definizione della costante di struttura fine porta ad una interessante riscrittura delle energie dei livelli dell'atomo di Bohr in termini di  $\alpha$  stessa e dell'equivalente in energia della massa a riposo dell'elettrone:

$$E_n = -\frac{mc^2}{2n^2} \alpha^2 \quad (3.2)$$

La costante di struttura fine trova tuttavia la sua piena giustificazione nel calcolo delle correzioni relativistiche ai valori dell'energia dell'atomo di Bohr. Sommerfeld fu in grado di calcolare le correzioni alle energie dei livelli idrogenoidi, precedentemente valutati con il modello di Bohr, nel modo seguente:

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2n^2\hbar^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left( \frac{1}{n_0} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (3.3)$$

dove  $n_0$  è il numero quantico azimutale, introdotto da Sommerfeld per tener conto della ellitticità delle orbite ( $n_0 = 1, 2, 3, \dots, n$ ) come ulteriore estensione del modello di Bohr che prevedeva invece solo orbite circolari. Da questa formula è possibile osservare che la correzione relativistica alle energie di Bohr è proporzionale ad  $\alpha^2$ , cioè risulta dell'ordine di  $10^{-4}$ .

Con lo sviluppo della teoria quantistica, a partire dalla formulazione della equazione di Schroedinger, è stato possibile riconsiderare gli effetti relativistici e l'interazione di spin-orbita come correzione ai valori imperturbati delle energie di un atomo idrogenoide:

$$E = -\frac{RhcZ^2}{n^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (3.4)$$

In questo caso  $j$  rappresenta il numero quantico associato al momento angolare totale  $\underline{J}$ , somma, secondo le regole della meccanica quantistica, del momento angolare orbitale  $\underline{L}$  e di spin  $\underline{S}$ . Entrambe le correzioni, effetti relativistici e interazione spin-orbita, risultano essere dello stesso ordine di grandezza. Ad esempio, nel valutare il valore di  $j$  per i livelli coinvolti nell'emissione del sodio a circa 589 nm (3p-3s), occorre considerare come valori di  $j$  quelli risultanti dalla somma di  $l=1$  ed  $s=1/2$ , cioè  $j=1/2, 3/2$ , secondo le regole di somma dei momenti angolari in meccanica quantistica. Il doppietto del sodio ha origine dai due valori di  $j$  permessi dall'accoppiamento spin-

orbita, e la differenza in energia tra i livelli 3p separati dalla interazione spin orbita si può valutare in base alla formula 3.4 nel modo seguente:

$$\left| E_{j=3/2} - E_{j=1/2} \right| = \frac{RhcZ^4}{n^3 l(l+1)} \alpha^2 \quad (3.5)$$

Tale formula può essere applicata al caso del sodio a patto che esso possa essere considerato come un atomo idrogenoide. Questa assunzione costituisce una pesante approssimazione: per pensare all'atomo di sodio come un atomo idrogenoide dovremmo considerare l'emissione del doppietto nel giallo come se fosse da attribuire ad un elettrone 3p sul quale agisce un potenziale efficace determinato dalla carica del nucleo e dai 10 elettroni interni (gusci con  $n=1$  ed  $n=2$ ). Pertanto in prima approssimazione  $Z = 11 - 10 = 1$ . La descrizione quantistica tuttavia non considera le orbite come concentriche, ma associa agli elettroni una densità di carica distribuita nello spazio in un modo determinato dal modulo quadro della funzione d'onda associata a ciascun elettrone. I calcoli della funzione d'onda indicano che agli elettroni è associata una densità di carica non nulla anche in prossimità del nucleo, anche per elevati numeri quantici (ad esempio per  $n=3$ ). Pertanto l'elettrone 3p ha una certa probabilità di trovarsi vicino al nucleo, dove l'attrazione coulombiana del nucleo non è completamente schermata dai restanti 10 elettroni. Pertanto spesso si sostituisce  $Z$  con un valore di carica efficace  $Z_{\text{eff}}$ , per tener conto di tali effetti. Alla luce di queste considerazioni, la relazione tra la costante di struttura fine  $\alpha$  e la separazione  $\Delta\nu$  tra le frequenze del doppietto è:

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{RZ_{\text{eff}}^4}{n^3 l(l+1)} \alpha^2 \quad (3.6)$$

Per quanto riguarda la stima di  $Z_{\text{eff}}$ , fu Landè a proporre una formula empirica in cui comparivano due valori della carica efficace  $Z_o$  e  $Z_i$ , per tener conto sia della carica efficace sulla parte "esterna" di orbita che di quella sulla parte interna:

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{RZ_o^2 Z_i^2}{n^3 l(l+1)} \alpha^2 \quad (3.7)$$

dove  $Z_o=1$  e  $Z_i=3.34$  per le transizioni che danno origine al doppietto del sodio.

## BIBLIOGRAFIA

- H. Haken, H.C. Wolf, *Fisica Atomica e Quantistica*, Bollati Boringhieri, Torino, 1990  
M. Born, *Fisica Atomica*, Bollati Boringhieri, Torino  
A. Degli Esposti, *Elementi di struttura dell'atomo*, Libreria Universitaria Ed., Bologna 1976  
James S. Walker, *Fisica vol. III, Elettromagnetismo, Fisica atomica e subatomica*, Zanichelli 2004.  
A. Arons, *Guida all'insegnamento della fisica*, Zanichelli Ed., Bologna 2003.  
P. A. Tipler, *Invito alla fisica III*, Zanichelli Ed., Bologna 1993  
H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra*, Mc.Graw Hill, 1985